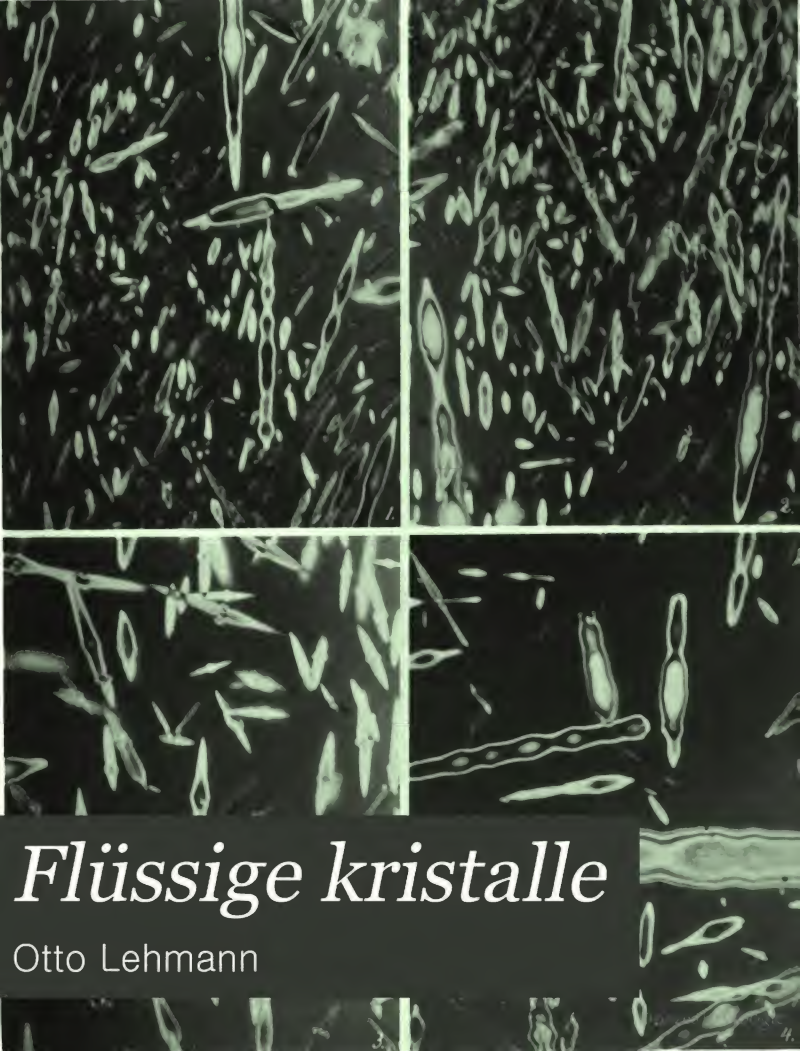
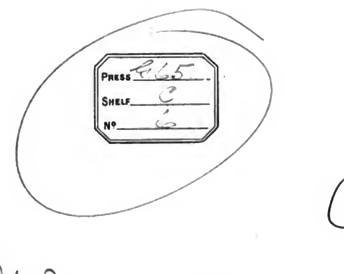

Flüssige kristalle
Otto Lehmann



FLÜSSIGE KRISTALLE

SOWIE

PLASTIZITÄT VON KRISTALLEN IM ALLGEMEINEN, MOLEKULARE UMLAGERUNGEN UND AGGREGATZUSTANDSÄNDERUNGEN

VON

DR. O. LEHMANN
PROFESSOR DER PHYSIK AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN KARLSRUHE

MIT 483 FIGUREN IM TEXT
UND 39 TAFELN IN LICHTDRUCK

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1904

Vorrede.

Wer die Werke von Helmholtz und Clausius kennt, weiß die Fülle der darin enthaltenen geistigen Arbeit und deren Bedeutung für Physik und Chemie zu würdigen; er übersieht klar, weshalb die Lehre von der Energie und Entropie, die Ionentheorie und kinetische Gastheorie seit jener Zeit die ganze weitere Entwicklung der Forschung beherrschen und ihr eine neue Richtung gaben.

In den Jahren 1872—1875 hatte ich Gelegenheit, in den Vorlesungen von Kundt und Warburg, deren eigene Arbeiten, abgesehen von ihrer Tätigkeit auf zahlreichen anderen Gebieten der Physik, wesentlich auch zur weiteren Festigung und Ausbildung der kinetischen Gastheorie beigetragen haben, die genannten Lehren kennen zu lernen, so daß ich naturgemäß bestrebt war, alles, was sich mir darbot, von diesem Standpunkt aus zu begreifen.

Die plastische Veränderung der Materie, für die ich jederzeit, namentlich auch mit Rücksicht auf die technische Anwendung[1] ein besonderes Interesse hatte, die Erscheinungen der Entwicklung, Ernährung und Bewegung kleinster Organismen, mit welchen ich mich als Oberlehrer für Naturgeschichte vielfach und gern beschäftigte, waren indes Gegenstände, die sich der einfachen kinetischen Theorie des Stoffes nicht ohne weiteres einordnen wollten, ja derselben zu widersprechen schienen.

Auch der Erstarrungsprozeß bereitet der Deutung vom Standpunkt der herkömmlichen Molekulartheorie oder der Theorie der Kontinuität der Aggregatzustände bedeutende Schwierigkeiten. Als ich nun fand, daß das aus der Schmelze erstarrte Ammoniumnitrat bei weiterer Kühlung sich nochmals sprungweise umwandelt, die neue Modifikation abermals und auch die nun entstandene Modifikation nochmals; daß ferner beim Erwärmen bei denselben Temperaturen alle diese Umwandlungen wieder rückgängig werden, wurde mein Glaube an die Kontinuität der Aggregatzustände und die auf Grund von Mitscherlichs Entdeckungen entstandene Auffassung des Polymorphismus wesentlich erschüttert. Die weitere Beobachtung, daß Salmiak mit den verschiedensten Substanzen, die damit nicht isomorph sind, Mischkristalle bilden kann, ließ auch die Erklärung des Isomorphismus vom Standpunkt der herkömmlichen Kristallstrukturtheorie unberechtigt erscheinen; endlich die Beobachtung, daß Jodsilber in Kristallen auftreten kann, welche so plastisch sind, wie weiches Pech, durch welche Silber elektrolytisch ohne Störung der Struktur und Klarheit in beliebigen Mengen unsichtbar hindurchwandern kann; die Erkenntnis, daß amorphe Körper keinen Schmelz- und Sättigungspunkt oder Umwandlungspunkt besitzen, daß sie nicht wachsen können wie Kristalle, insbesondere keine diskontinuierliche umkehrbare Umwandlung in andere feste, flüssige oder gasförmige Modifikationen gestatten, waren unverträglich mit der üblichen Theorie der Kristallisation und des Amorphismus[2].

---

[1] Vgl. O. Lehmann, Physikalische Technik, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1885 (2. Aufl. in Vorbereitung) und Frick-Lehmann, Physikalische Technik, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 6. Aufl. 1890—1895; 7. Aufl. 3 Bde. 1904 (im Druck).

[2] Zum Teil liegen diese Untersuchungen auch auf optischem Gebiet und begegnen sich mit Ergebnissen von Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrischen Lichterscheinungen (siehe O. Lehmann, Elektrizität und Licht, Braunschweig 1895 und Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle 1898; Ann. d. Phys. 6, 661, 1901; 7, 1, 1902; Verh. d. Karlsruher naturw. Vereins 15, 33, 1902 und 17, 1904).

Aus diesem Grunde war ich, trotz aller Begeisterung für die kinetische Theorie der Materie, sowie die Kristallstrukturtheorie und Molekulartheorie überhaupt, bestrebt, mich von theoretischen Spekulationen möglichst frei zu halten und nur auf dem Wege der direkten Beobachtung vorzudringen. Schließlich gelangte ich so zur Bildung des Begriffs der fließenden und flüssigen Kristalle, welcher so wenig mit allem bisher bekannten harmonierte, insbesondere mit der Lehre von den drei Aggregatzuständen und ihrer Kontinuität, daß naturgemäß von den verschiedensten Seiten energischer Widerspruch dagegen erhoben wurde. Dieser Widerspruch war umso mehr berechtigt, als inzwischen durch van 't Hoffs überaus fruchtbare Idee von der Identität des osmotischen Drucks mit dem Gasdruck und ihre mathematische Formulierung und Verwertung die Lehre von der Kontinuität der Aggregatzustände eine glänzende Bestätigung erfahren hatte, ja in der Folge durch weitere Ausbildung jener Idee in Verbindung mit den Lehren von Helmholtz und Clausius, hauptsächlich gefördert durch Ostwalds außerordentliche Arbeitskraft, eine neue Wissenschaft, die physikalische Chemie, entstanden war, welche in allen ihren Teilen von der Hypothese der Identität der Molekularbeschaffenheit in den drei Phasen eines Körpers beherrscht ist und namentlich auch in quantitativer Hinsicht die größten Erfolge aufzuweisen hat.

Hier liegt also ein Widerspruch vor, der dringend der Aufklärung bedarf, so daß ein Bedürfnis hervortrat, alles was bisher über flüssige Kristalle ermittelt ist, sowie die anderen Erscheinungen, welche zur Bildung dieses Begriffs geführt haben oder damit in Beziehung stehen, namentlich auch die geltend gemachten Einwendungen, im Zusammenhang darzustellen, umso mehr, als die Wiederholung der Versuche demjenigen, welcher damit nicht vertraut ist, erhebliche Schwierigkeiten zu bereiten pflegt.

Insbesondere schien es erwünscht, die Erscheinungen durch Photographien nach der Natur deutlicher als es durch die mehr oder weniger schematischen und flüchtigen Skizzen, wie sie den früheren Abhandlungen beigegeben waren, möglich ist, zur Anschauung zu bringen und so dem Leser eigene Beurteilung zu erleichtern.

Anfänglich hatte ich die Absicht, eine solche Publikation ohne weitere Beihilfe zu veranstalten; die Kosten stellten sich indes als so erheblich heraus, daß ich mich genötigt sah, von der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin und dem Großherzoglich Badischen Ministerium der Justiz, des Kultus und Unterrichts Beiträge zu erbitten, für deren Gewährung ich mich zu ehrerbietigstem Danke verpflichtet fühle. Insbesondere wurde die Herstellung der diesem Buche beigegebenen Tafeln speziell durch die von der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften gewährten Mittel ermöglicht.

Auch der Verlagsbuchhandlung habe ich zu danken, insofern sie das Risiko der Drucklegung des Buches übernommen und dasselbe so gut, als unter den obwaltenden Umständen möglich, ausgestattet hat.

Leider war es nicht mehr möglich, eine größere von Herrn Schenck in Marburg während des Druckes in Aussicht gestellte Einschaltung aufzunehmen, da das Manuskript bisher noch nicht völlig fertig gestellt werden konnte. Diese Schrift, welche insbesondere die bis jetzt ausgeführten quantitativen Untersuchungen und die chemischen Verhältnisse behandelt, wird später als selbständiges Werk des Herrn Schenck im gleichen Verlage erscheinen und sei schon jetzt dem Leser als eine wesentliche Ergänzung des vorliegenden Buches zur Beachtung empfohlen.

Karlsruhe, Ostern 1904.

O. Lehmann.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Vor vierzehn Jahren waren die flüssigen Kristalle noch vollkommen unbekannt[1]. Niemand dachte daran, daß es kristallinische Körper geben könne mit der Fähigkeit, unter Beibehaltung ihrer gesetzmäßigen inneren Struktur zusammen zu fließen wie Wassertropfen oder Tropfen einer anderen Flüssigkeit. »Kristallisiert« und »fest« galten fast als gleichbedeutend, und eine regelmäßige Anordnung der Moleküle in Flüssigkeiten hielt man für vollkommen ausgeschlossen; lehrten doch die Diffusionserscheinungen, daß sich die Teilchen der Flüssigkeiten in beständiger, lebhafter, völlig ungeordneter Fortbewegung befinden und dabei jedenfalls beständig auch unregelmäßige Drehungen um wechselnde Achsen erfahren, somit unmöglich regelmäßig angeordnet sein können.

So ungeheuerlich erschien deshalb noch vor so kurzer Zeit der Begriff eines flüssigen Kristalles, daß, als ich im Jahre 1890 eine Abhandlung mit diesem Titel erscheinen ließ[2], manche meiner wissenschaftlichen Freunde solches Vorgehen als argen Mißgriff bedauerten, ja die Aufstellung des neuen Begriffes geradezu als einen Faustschlag ins Gesicht der Logik betrachteten[3].

Die physikalischen Lehrbücher haben bisher von der Existenz flüssiger Kristalle keine Notiz genommen, ja selbst die neueren großen Lehrbücher der physikalischen Kristallographie[4] gedenken derselben mit keinem Worte, obschon es sich dabei keineswegs um eine gleichgültige nebensächliche Erscheinung handelt, sondern einen fundamentalen Begriff, der für die verschiedensten Gebiete sowohl der Physik der Materie, wie auch der Physik des Äthers von großer Bedeutung ist und deshalb auch von elementaren Lehrbüchern, wenigstens kurz, erwähnt werden sollte[5].

Öfters wurde freilich die Bildung eines neuen Begriffes bestritten und nur anerkannt, es sei von mir ein neues Wort, eine neue »Bezeichnung« für eine bereits bekannte Tatsache erfunden worden[6]. Dabei bleibt aber ganz

---

[1] Bei einem in Berlin gehaltenen Vortrage (Verh. d. deutschen phys. Gesellschaft, 16. März 1900) drückte ich mich dahin aus, der Rabbi Ben Akiba habe nicht recht mit seiner Behauptung: »Alles schon dagewesen«. Der Herausgeber der chem.-techn. Rundschau, Herr Dr. E. Jakobsen (Charlottenburg), nicht minder bekannt als Humorist wie als Chemiker, widerlegte dies allerdings sofort, da ja schon 500 v. Chr. der Philosoph Herakleitos die These aufgestellt habe »Alles fließt«, somit die Existenz flüssiger Kristalle auch dem Altertum nicht fremd gewesen sein könne.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, p. 401, 1890; **41**, p. 525, 1890; vgl. ferner Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, p. 427, 1890.

[3] Ich selbst war nicht lange zuvor ähnlicher Meinung gewesen. Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, p. 468 unten, 1889. Jacques Boyer leitet ein Referat in Cosmos. 4. Septbr. 1897, Nr. 658, p. 291 betitelt: »Les Crystaux Liquides« mit folgenden Worten ein: »La vue de ce titre procurera à quelques lecteurs un moment de douce gaieté (j'en suis bien aise), et ils se demanderont, en passant mon article (cela me va moins bien), comment une revue sérieuse peut-elle insérer une élucubration si contraire au bon sens? Pour me disculper, je répondrai comme l'écolier pris en faute: je n'y suis pour rien, adressez-vous à l'auteur de cette bizarre dénomination, le Dr. Lehmann de Carlsruhe«.

[4] Th. Liebisch, Phys. Krystallographie 1891; P. Groth, Phys. Krystallographie 1895. Auch in dem während des Druckes erschienenen Spezialwerke von G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903) ist der flüssigen Kristalle mit keinem Worte gedacht.

[5] Eine Ausnahme macht die von mir selbst bearbeitete 14. Aufl. von Müllers Grundriß der Physik. Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, p. 287, 1897) bemerkt über dieses Buch: »Es scheint in das elementare Werk mancherlei aus dem eigenen Arbeitsgebiet des Verfassers hineingenommen zu sein, was in diese Stufe nicht recht passen will, wie z. B. die fließenden Kristalle«.

[6] So sagt Quincke (Wied. Ann. **53**, p. 613, 1894), indem er auf meine Beobachtungen an Reinitzers Präparaten hinweist: »Der letztere (Lehmann) hat dieselben als fließende Kristalle bezeichnet«. Ostwald (Lehrb. d. allg. Chem. II (2), p. 392, 1897) äußert sich: »Mit diesem Namen hat Lehmann Stoffe bezeichnet, deren erster von Reinitzer entdeckt worden ist«. Hulett (Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, p. 629, 1899) sagt: »Fließende Kristalle hat Lehmann gewisse Stoffe genannt ...« Nach Retgers (N. Jahrb. f. Min. 1895, p. 167) habe ich den fraglichen Körpern den nicht gerade glücklich gewählten Namen »flüssige Kristalle« gegeben. Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901, p. 142) berichtet: »Lehmann ... gab dem neuen Zustande die Namen fließende oder (!) flüssige Kristalle oder kristallinische Flüssigkeiten«.

unberücksichtigt, daß die Worte flüssig und Kristall bereits eine bestimmte Bedeutung haben, und daß es durchaus unzulässig ist, mit bereits vergebenen Worten einen anderen Gegenstand zu bezeichnen. Ein Goldarbeiter z. B., welcher vergoldetes Messing als echtes Gold »bezeichnen« wollte, würde mit Recht bestraft werden. Es handelt sich im vorliegenden Falle keineswegs um Einführung einer neuen Bezeichnung, sondern um Aufstellung der allerdings mit älteren Ansichten wenig harmonierenden und für manche Theorie unbequemen Behauptung, die fraglichen Stoffe seien flüssige Kristalle, wofür eine Menge von Beweisen beigebracht wurde, die bisher nicht widerlegt sind, und deren Zahl mit der Zeit beständig im Wachsen begriffen ist.

Erst in den neuesten Werken und Abhandlungen physikalisch-chemischer Richtung finden sich einige Andeutungen über flüssige Kristalle und Versuche, die beobachteten Tatsachen dem übrigen Lehrstoff an richtiger Stelle einzuordnen. Anstatt aber die gegebenen Beweise und damit die Existenz der flüssigen Kristalle anzuerkennen oder zu widerlegen, beschränken sich jene Andeutungen meist darauf, die Begriffe »flüssig« und »Kristall« im bisherigen Sinne als nicht genügend scharf definiert oder definierbar hinzustellen, ein deutliches Zeichen, wie große Schwierigkeiten selbst heute noch den besten Sachkennern der Begriff eines flüssigen Kristalls bereitet.

Zuerst ist in dieser Hinsicht Ostwald[1] vorgegangen und hat hierdurch wesentlich dazu beigetragen die Aufmerksamkeit auf die flüssigen Kristalle zu lenken. Ihm folgten dann Tammann[2] und Schaum[3].

Roozeboom[4], einer der hervorragendsten Forscher auf physikalisch-chemischem Gebiete äußert sich:

»Die Untersuchungen über die fließenden Kristalle werfen ein ganz neues Licht auf die Streitfrage über den kontinuierlichen Übergang zwischen fest und flüssig . . . Man muß zugeben, daß die Worte »fest« und »flüssig« nicht mehr geeignet sind, den Unterschied zwischen zwei Aggregatzuständen auszudrücken, die bei bestimmten Temperaturen und Drucken stets sprungweise in einander übergehen.

Man hat die alte Benennung retten wollen, indem man nur den kristallisierten Zustand für fest erklärte und den amorphen für flüssig; aber Lehmann hat gewiß mit Recht eine derartige vom bisherigen Sprachgebrauch abweichende Nomenklatur lächerlich gemacht . . .[5].

[1] Wären »kristallisiert« und »fest« gleichbedeutend, so könnte man daran denken, daß die »flüssigen Kristalle« eine Art Übergang vom festen zum flüssigen Zustand bilden, wie ja auch amorphe Körper kontinuierlich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen können. Ostwald (Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II (2) p. 392. 1897) schreibt nun diesbezüglich: »Amorphe feste Körper sind in dem hier in Betracht kommenden Sinne nur Flüssigkeiten mit sehr großer innerer Reibung . . .« und weiter, indem er auf die Möglichkeit der Existenz eines kritischen Punktes für den Übergang fest-flüssig hinweist: »Diese Betrachtungen scheinen auch den Schlüssel für die merkwürdige Erscheinung der fließenden Kristalle zu enthalten . . . Mir scheint die angemessenste Auffassung dieser merkwürdigen Verhältnisse die zu sein, daß wir es mit Stoffen zu tun haben, welche schon bei gewöhnlichem Drucke ihrem kritischen Punkte sehr nahe sind« (Spätere Untersuchungen von Hulett in Ostwalds Laboratorium haben aber diese Auffassung nicht bestätigt).

[2] Tammann (Wied. Ann. 62, p. 284, 1897) äußert sich unter Hinweis auf die Entdeckung flüssiger Kristalle, welche die bisherigen Merkmale des flüssigen und festen Zustandes unbrauchbar gemacht haben soll:

»Darüber, ob ein Stoff sich im festen oder flüssigen Zustande befindet, kann man nur entscheiden, wenn man den Weg kennt, auf dem derselbe in den zu beurteilenden Zustand gelangt ist. Ist auf diesem Wege längs einer Isobare oder Isotherme eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften eingetreten, so hat eine Zustandsänderung stattgefunden, die Flüssigkeit ist erstarrt, oder der feste Stoff geschmolzen.«

»Legt man die Diskontinuität der Eigenschaftsänderungen den Entscheidungen über fest und flüssig zu Grunde, so kommt man zu dem Schluß, daß nur kristallisierte Stoffe sich im festen Zustand befinden . . . Amorphe Stoffe sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten, weil ihre Eigenschaften, soviel bekannt, ausgehend von Zustandsgebieten gewöhnlicher Flüssigkeitsviskosität bis zu solcher hoher Sprödigkeit sich kontinuierlich ändern«.

[3] Schaum (Lieb. Ann. 300, p. 207, 1898 und Habilitationsschrift, Marburg 1897), der sich im wesentlichen den Ansichten Ostwalds und Tammanns anschließt, äußert sich:

»Die amorphen Körper repräsentieren Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung. Dafür spricht vor allem der kontinuierliche Übergang derselben in die tropfbarflüssige Form. Der Schwierigkeit, daß amorphe Körper sich als feste Körper darstellen, indem sie Verschiebungselastizität zeigen, ist kein Wert beizulegen, denn wir können als Gegenstück die flüssigen Kristalle anführen, d. h. kristallisierte Körper, die keine Verschiebungselastizität besitzen. Wir sind daher berechtigt, als festen Aggregatzustand im eigentlichen Sinne nur den kristallisierten, als flüssigen dagegen nur den amorphen anzusehen und dabei ganz außer acht zu lassen, ob die der einen oder anderen Gruppe zuzurechnenden Substanzen starr oder tropfbar flüssig sind.«

[4] Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901, p. 153.

[5] In meiner Arbeit über flüssige Kristalle (Ann. d. Phys. 2, p. 702, 1900) machte ich zu den erwähnten Auffassungen von Ostwald, Tammann und Schaum die Bemerkung:

»Stellen wir uns ein gewöhnliches Trinkglas vor, in welchem kristallinisch flüssiges p-Azoxyanisol enthalten ist, eine Masse, so leicht beweglich wie Wasser, so ist nach Tammann dieser leicht flüssige Inhalt als fester Körper, das amorphe starre Glas dagegen als Flüssigkeit zu bezeichnen! Nach Schaum ist der Inhalt ein flüssiger fester Körper, das Glas eine feste Flüssigkeit!«

In dem oben zitierten neuen Buche, p. 4, sagt Tammann: »Es empfiehlt sich die Bezeichnung Kristallzustand, kristallisiert an Stelle der Bezeichnung »fest« einzuführen und die Bezeichnungen amorph, glasig für den festen isotropen Zustand beizubehalten. Dadurch wird die Systematik der Aggregatzustände eine andere. Es gibt 2 Hauptzustände, von denen jeder mehrere Unterabteilungen hat: isotrop (gasförmig, flüssig, amorph) und anisotrop (verschiedene polymorphe Kristallarten)«. Da die flüssigen Kristalle nicht in dieses System passen, werden sie einfach totgeschwiegen. Rotarski (Ber. d. d. chem. Ges. 36, p. 3158, 1903) glaubt allerdings (mit Unrecht) eine Verunreinigung als Ursache der fraglichen Erscheinungen betrachten zu können, doch rechtfertigt dies natürlich nicht, sie vollkommen unberücksichtigt zu lassen.

Es wäre also wohl besser, den Gegensatz nicht mehr wie früher zwischen fest und flüssig, sondern zwischen kristallisiert und amorph zu definieren«.

Ähnlich spricht sich Schaum in einer späteren Arbeit (Schaum u. Schoenbeck, Ann d. Phys. **8**, 658, 1902) aus:

»Man sieht am Benzophenon, wie ein chemisches Individuum kontinuierlich in den amorphen festen Zustand übergehen kann, und wie wenig zweckmäßig die übliche Teilung der Aggregatzustände in ‚fest', ‚flüssig' und ‚gasförmig' ist. Viel zweckmäßiger, auch mit Rücksicht auf die flüssigen Kristalle, erscheint die Trennung ‚kristallisiert', ‚amorph' und ‚gasförmig'«.

Daß die Flüssigkeiten kontinuierlich in Gase übergehen können, somit mit gleichem Rechte Flüssigkeiten, amorphe Harze und Gläser ihrer Auffassung gemäß eigentlich als Gase zu bezeichnen wären, berücksichtigen weder Ostwald, noch Tammann, noch auch Schaum.

Ich erwähne hier diese Zitate nur (eingehendere Besprechung wird später erfolgen), um zu zeigen, welche Verwirrung der Begriffe die Auffindung der flüssigen Kristalle erzeugt hat. Und dabei handelt es sich um fundamentale Begriffe, die keineswegs ohne weitere große Konsequenzen beseitigt oder geändert werden können.

Wie tief einschneidend solche Änderungen speziell auf dem Gebiete der reinen Physik, z. B. der Mechanik, wären, erkennt man ohne weiteres daran, daß sich die Mechanik seit alter Zeit gliedert in Geostatik, Hydrostatik und Aerostatik, sowie Geodynamik, Hydrodynamik und Aerodynamik, eine Einteilung, die natürlich samt den entsprechenden Fundamentalgleichungen hinfällig wird, wenn die Worte fest, flüssig und gasförmig ihre Bedeutung verlieren.

Wenn nichtsdestoweniger Forscher, welche zu den hervorragendsten gehören, eine solche schon an sich unstatthafte Änderung der Bezeichnungen oder völlige Aufgabe derselben und Ersetzung durch die Begriffe amorph und kristallisiert, somit Einteilung der Mechanik in die Lehre von den Kristallen und von den Gläsern, statt der bisher üblichen für durchaus notwendig halten, so läßt sich hieraus erkennen, wie wenig der Begriff der flüssigen Kristalle in das bisherige System der Begriffe hineinpaßt, und wie unbequem er insbesondere für jene Theorien ist, mit welchen sich vorwiegend die physikalische Chemie beschäftigt.

Ich hoffe nachweisen zu können, daß besonders die sog. Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände, der polymorphen und der amorphen Modifikationen in der bisherigen Form sich nicht halten läßt, ein Ergebnis, zu welchem schon meine früheren anderen Untersuchungen auf dem Gebiete der Molekularphysik geführt hatten, daß aber hierdurch nicht, wie wohl befürchtet werden könnte, Widersprüche gegen die Thermodynamik oder gegen die moderne Lösungstheorie sich ergeben, wohl aber ein sehr wesentlicher Gewinn für die Kristalloptik, welche in der bisherigen Form ebenfalls nicht mehr aufrecht zu erhalten sein dürfte.

Wie dem nun aber auch sein mag, jedenfalls glaube ich die Hoffnung aussprechen zu dürfen, der Leser werde aus dem Folgenden die Überzeugung gewinnen, daß die Auffindung der flüssigen Kristalle eine wesentliche Lücke in den physikalischen Kenntnissen ausgefüllt hat, und daß die oben hervorgehobene völlige Außerachtlassung ihrer Existenz in physikalischen Werken durchaus nicht gerechtfertigt ist[1].

Aus Kreisen, welche der Physik ferner stehen, ist mir dann und wann die Frage vorgelegt worden, welcher Zufall mich eigentlich zur Auffindung der flüssigen Kristalle geführt habe. Da wohl auch mancher Leser hierüber

[1] In neuester Zeit beginnt übrigens bereits die Tagespresse von den flüssigen Kristallen Notiz zu nehmen. So findet sich in der Zeitung »Der Tag«, Nr. 78 vom 16. Februar 1903, ein Artikel über dieses Thema, in welchem gesagt wird:

»Es ist nicht jedermann bekannt, daß die Wissenschaft außer den drei in der Schule gelehrten Aggregatzuständen noch einen vierten anzunehmen geneigt ist, der sich zwischen dem festen und flüssigen Zustand der Korper einreiht ... Diese flüssigen Kristalle bilden augenblicklich ein wissenschaftliches Streitobjekt, sie werden von einem Forscher als Tatsache angesehen, von dem anderen geleugnet.«

Hier liegt augenscheinlich ein Mißverständnis vor. Ich habe nirgendwo die flüssigen Kristalle als einen vierten Aggregatzustand bezeichnet. Allerdings habe ich wohl von vier Aggregatzuständen eines Körpers gesprochen, denn daß ein Körper in vier und mehr Modifikationen auftreten kann, von welchen einige fest, einige flüssig und andere gasförmig sein können, ist das Ergebnis der Beobachtungen, welches schon in meiner ersten Arbeit (1876) vor 27 Jahren ausführlich behandelt wurde, freilich nicht mit dem Erfolge, daß die Lehrbücher der Physik davon Notiz genommen hätten. Überall findet man noch den alten falschen Satz, daß jeder Körper in 3 und nur in drei Modifikationen (Phasen) auftrete.

Zu dem Mißverständnis mag auch beigetragen haben, daß in manchen Lehrbüchern von einem Zwischenzustand zwischen fest und flüssig die Rede ist. So sagt Chwolson, Lehrbuch der Physik, deutsch, Braunschweig 1902, Bd. I, p. 41: »Im engeren Sinne des Wortes unterscheidet man drei Zustandsformen (Aggregatzustände) der Materie: die feste, flüssige und gasförmige. Sie sind indes nicht scharf voneinander geschieden; bisweilen befindet sich die Materie in einem Zustande, den man als Zwischenstufe zwischen ihnen bezeichnen kann. So werden wir sehen, daß die Materie im sog. kolloidalen oder plastischen Zustande, welches eine Zwischenstufe zwischen dem festen und flüssigen darstellt, ein besonderes Interesse verdient«. An späterer Stelle (p. 537) heißt es: »In der Lehre von den festen Körpern werden wir den sogenannten kristallinischen Zustand der Materie kennen lernen. Lehmann hat 1889 zuerst den Begriff der flüssigen Kristalle eingeführt, indem er zeigte, daß kleine Tröpfchen gewisser Flüssigkeiten unter bestimmten Bedingungen Eigenschaften besitzen können, die, außer der Form, ebenfalls als charakteristisch für den kristallischen Zustand der Materie gelten«.

aufgeklärt sein möchte, habe ich im folgenden auch die geschichtliche Entwicklung des Begriffs mit aller Ausführlichkeit dargelegt.

Im Prinzip ist die Frage allerdings unberechtigt, denn »nie ist eine Entdeckung durch Zufall gemacht worden[1]«.

In der Schrift: »Die Frage nach dem Wesen der Naturerscheinungen[2]«, habe ich das plötzliche Aufblühen der Elektrotechnik verglichen mit dem plötzlichen Aufschießen eines Pilzes, dessen Mycelium schon lange zuvor in den Poren des Erdreichs sich ausgebreitet und Kraft gesammelt hat. Allerdings war es ein Zufall, die Erfindung der Dynamomaschine durch W. Siemens, durch welchen schließlich die plötzliche Entwicklung der Elektrotechnik ausgelöst wurde.

H. Hertz[3] berichtet über den Anlaß, der ihn zur Entdeckung der elektrischen Strahlung führte: »Ein solcher Zufall und damit der besondere Anlaß der folgenden Untersuchung trat mir im Herbst 1886 entgegen. In der physikalischen Sammlung der Technischen Hochschule zu Karlsruhe, wo ich diese Versuche ausführte, hatte ich zu Vorlesungszwecken ein Paar sog. Rießscher oder Knochenhauerscher Spiralen vorgefunden und benutzt« .... Diese Induktionsscheiben sind jahraus, jahrein in den Vorlesungen vorgeführt worden, und dennoch wurde niemand, auch nicht ein so hervorragender Sachkenner wie G. Wiedemann, einer der Vorgänger von Hertz, welcher die Spiralen in seinem bekannten Werke[4] beschreibt, durch dieselben zur Entdeckung der schnellen elektrischen Schwingungen geleitet. Dazu war eben eine lange, mühsame Gedankenarbeit nötig, deren Gang Hertz an der angegebenen Stelle darlegt.

Plastische und fließende Kristalle sind ebenfalls früher unzählige Male beobachtet worden — jeder Schmied, jeder Metallarbeiter überhaupt bringt tagtäglich durch Hämmern, Biegen, Pressen, Ziehen, Walzen, Prägen usw. Kristalle der bearbeiteten Metalle zum Fließen, und gewöhnliche Schmierseife z. B., welche in jeder Haushaltung gebraucht wird, ist nichts anderes als ein Aggregat von fließenden Kristallen, und von diesen ist nur ein kleiner Schritt zu den flüssigen — aber weder ein Physiker, noch ein Chemiker wurde durch technische Erfahrungen der genannten Art zur Aufstellung des neuen Begriffs, oder auch nur zum Studium der Erscheinungen veranlaßt; man bezeichnete eine sehr weiche Substanz einfach als einen Brei oder eine »Schmiere«, die keiner weiteren Untersuchung zugänglich sei, und fand auch darin nichts merkwürdiges, daß solche Schmieren unter Umständen auch aus klaren Kristallen hervorgehen können, wie denn ja häufig kristallisierte Mineralien in anscheinend amorphe Produkte sich umsetzen, oder wie z. B. Basalt oder Bergkristall durch Schmelzen in Gläser verwandelt werden können.

Zur Gewinnung des neuen Begriffs war eine lange Vorarbeit erforderlich, eine Menge von Untersuchungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Physik und Technik, der Chemie, Mineralogie und Physiologie. Diejenigen Arbeiten, die schließlich direkt zu dem Endergebnis führten, waren meine mikroskopischen Studien auf dem Gebiete der Molekularphysik, von welchen die älteren ausführlich in dem Buche Molekularphysik[5] zusammengestellt und beschrieben sind.

Im folgenden ist nun versucht, in Kürze die Entstehungsgeschichte des Begriffs der flüssigen Kristalle klarzustellen.

---

[1] O. Lehmann, Physik u. Politik, Rektoratsrede, Karlsruhe 1901, p. 54. (O. Bütschli (Mechanismus u. Vitalismus, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1901, p. 85) bemerkt dazu: »Diese fast paradox klingende Behauptung, welche ja, so zu sagen, a priori unmöglich erscheint, da für die Mehrzahl der grundlegenden Entdeckungen gar kein anderer Weg als der zufällige denkbar ist — denn wie anders sollte z. B. entdeckt worden sein, daß der Magnetstein Eisen anzieht? — klärt sich jedoch bei genauerem Zusehen auf. Lehmann fährt nämlich fort: »Stets ist sie (die physikalische Entdeckung) herangereift durch die rastlosen Bemühungen und das unablässige Forschen sehr Vieler und nicht eines Einzelnen ...« Hieraus folgt, daß Lehmann hier unter Entdeckung eigentlich den weiteren Ausbau einer ursprünglichen Entdeckung zu ihrer späteren vollendeten Gestalt versteht, welcher natürlich nicht das Ergebnis eines Zufalls ist, wohl aber unter dem Einfluß zahlreicher zufälliger Gedankenkombinationen vieler Forscher zu Stande kam ...«)

[2] Antrittsrede bei Übernahme des elektrotechnischen Lehrstuhls in Dresden, Naturw. Rundschau, 4, 53, 1889.

[3] H. Hertz, Ausbreitung d. elektr. Kraft, Leipzig, Barth, 1892, p. 2.

[4] G. Wiedemann, Elektrizität, Braunschweig 1885, Bd. IV, p. 187.

[5] O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, Wilhelm Engelmann, Bd. I, 1888, Bd. II, 1889. Manche Stellen aus diesem Buche sowie aus spätern Arbeiten sind hier wörtlich aufgenommen.

I. Teil.

Plastizität fester Körper.

1. Starrheit.

Die Geschichte der flüssigen Kristalle beginnt mit dem Jahre 1864, dem Jahre, in welchem Tresca[1] die Welt mit der Entdeckung überraschte, daß auch feste Körper fließen können. An eine solche Möglichkeit hatte man bis dahin nicht gedacht, drückt doch schon die Bezeichnung »Flüssigkeiten« aus, daß dies solche Körper sind, welche fließen können[2], im Gegensatz zu den festen Körpern, welche dazu nicht im stande sind[3].

Immerhin sind die Flüssigkeiten durch diese Eigenschaft nicht definiert, die in den meisten Lehrbüchern der Physik gegebenen Definitionen kommen vielmehr darauf hinaus, daß als Flüssigkeit ein Körper zu betrachten ist, dessen Elastizitätsgrenze den Wert Null hat. Demgemäß wäre die Unfähigkeit fester Körper zu fließen der Ausdruck einer Tatsache, welche eventuell bestritten werden kann und auch mit Recht vielfach angezweifelt wurde.

In dem vor 50 Jahren, also etwa 10 Jahre vor Trescas Arbeiten erschienenen physikalischen Lexikon von Marbach[4] findet sich folgende, wohl damals allgemein gebräuchliche Definition des festen und flüssigen Zustandes:

»Die festen Körper sind aus ihren Bestandteilen in der Art zusammengesetzt, daß diese in einer für jeden einzelnen Körper ganz bestimmten Folge um und neben einander liegen, auch nicht anders voneinander getrennt werden können als gewaltsam und durch Zerstörung des Ganzen . . . Dagegen liegen die Bestandteile der flüssigen Körper um und neben einander indifferent gegen den Platz, welchen sie im ganzen einnehmen, können also mit Leichtigkeit verschoben werden, lassen sich voneinander trennen und verbinden sich wieder[5].«

Forscht man näher dem Ursprung dieser Definitionen nach, so gelangt man bis zu den Zeiten der Entstehung des ersten Lehrbuchs der Physik, den Schriften des Aristoteles[6], in welchen von den 4 Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer gesprochen wird, an deren Stelle in heutigen Lehrbüchern feste, flüssige und gasförmige Körper und der Äther treten.

Kein Wunder, daß solche mehr als 2000jährige Gewohnheit dazu geführt hat, die Aggregatzustände, speziell die Zustände fest und flüssig als wesentlich verschieden zu betrachten, eine Auffassung, welche noch dadurch besonders bestärkt wurde, daß beim Schmelzen eines Körpers scheinbar ohne Änderung des Stoffs ein schroffer Übergang aus dem einen in den anderen Zustand stattfindet, und der Körper, welcher vorher starr, unfähig zu fließen schien, plötzlich zur leichtflüssigen Flüssigkeit wird.

---

[1] Tresca, Compt. rend. 59, p. 754, 1864.

[2] Damit ist insbesondere gemeint die Fähigkeit in wirbelnde Strömung zu geraten bei gleichbleibender äußerer Gestalt.

[3] Da auch Gase fließen können, spricht man von »tropfbaren« und »gasförmigen« Flüssigkeiten.

[4] Marbachs phys. Lexikon, Leipzig, 1851, Bd. I, p. 127.

[5] Auch an einer Stelle meiner Molekularphysik findet sich diese unrichtige Auffassung und ist von dort in andere Publikationen übergegangen. So schreibt Rhumbler (Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen von Roux, 7, p. 111, 1898): »Wirbelbewegungen, wie ich sie später für Amoeba blatine beschreiben werde, können nur in einer flüssigen Masse auftreten (cf. O. Lehmann, Molekularphysik II, 1889, p. 489); jeder feste Zusammenhang der wirbelnden Protoplasmapartie mit ihrer Umgebung ist hierbei ausgeschlossen.«

[6] In dem Karlsruher (früher Durlacher) physikalischen Institut war die Physik des Aristoteles noch bis zum Jahre 1680 als offizielles Lehrbuch in Gebrauch. In dem zu Ende des 18. Jahrhunderts eingeführten Lehrbuch von Boeckmann erscheinen die vier Elemente noch als Überschriften der wichtigsten Kapitel. Sowohl die Statik wie Dynamik, die Molekularphysik und Wärmelehre werden noch heute in drei Abschnitten behandelt, welche den drei Aggregatzuständen entsprechen.

Allerdings ließen schon die Erfahrungen des täglichen Lebens und der Technik erkennen, daß die festen Körper nicht, wie die alte theoretische Mechanik voraussetzte, vollkommen starr, sondern mehr oder weniger elastisch oder dauernd deformierbar sind — man denke nur an die seit den ältesten Zeiten geübten Arbeiten der Bäcker, Töpfer, Schmiede usw. —, aber dennoch hatten diese Erfahrungen nicht zur Entstehung des Begriffs der Plastizität fester Körper geführt, da hierbei die Kraftwirkungen nur momentane oder relativ kurz dauernde waren, während das Fließen der Körper eine stetig durch längere Zeit kontinuierlich wirkende Kraft voraussetzt[1].

Merkwürdig ist allerdings, daß nicht das Verhalten pechartiger Körper zur Entstehung des Begriffes Anlaß gegeben hat, die doch unter den gewöhnlichen Verhältnissen, unter welchen sie verarbeitet werden, häufig ein Verhalten zeigen, das nicht nur an das Fließen zäher Flüssigkeiten, sondern geradezu an die Haupterscheinungen der Hydrostatik erinnert. Es mag darin seinen Grund haben, daß man diese Körper, insofern sie Erscheinungen des Fließens zeigten, gerade deshalb nicht als feste, sondern, ähnlich wie teigartige Massen, als sehr zähe Flüssigkeiten betrachtete. Ein Beispiel im Großen ist der schon seit 100 Jahren zur Gewinnung von Erdpech ausgebeutete auf der Westküste der Insel Trinidad gelegene Asphaltsee, welcher nach Peckham (1894) eine Fläche von etwa 40 ha besitzt, und dessen Oberfläche so fest ist, daß man sich ohne Gefahr darauf bewegen kann. Auf dem von dem See bis an das Meer sich erstreckenden Asphaltstrom sind sogar (auf eingerammten Pfählen) die Hütten des Negerdorfes »La Brea« errichtet. Trotzdem macht sich der ununterbrochene Abbau[2] kaum bemerklich, da die durch Ausschachtung entstandenen Gruben sich nach den Gesetzen des hydrostatischen Druckes mit der Zeit von selbst wieder füllen[3].

Daß sich speziell auch die Erscheinungen des Auftriebs leichter und des Untersinkens schwerer Körper bei pechartigen Stoffen beobachten lassen, zeigt folgende Bemerkung von Tait[4].

"But it is specially under the action of small but persistent forces, that bodies, which are usually regarded as brittle or friable, show themselves to be really plastic. A good example of this is given by an experiment due to Sir W. Thomson. Cobbler's wax is usually regarded as a very brittle body; yet if a thick cake of it be laid upon a few corks, and have a few bullets laid on its upper surface, the whole being kept in a great mass of water to prevent any but small changes of temperature after a few months the corks will be found to have forced their way upwards to the top of the cake, while the bullets will have penetrated to the bottom."

Maxwell[5] äußert sich bereits im Jahre 1871:

»Selbst unter sehr harten Körpern findet man Beispiele von Zähigkeit. So kann man Pech in verschiedenen Verhältnissen mit Teer mischen, so daß man eine fortlaufende Reihe von Zusammensetzungen erhält, welche vom offenbar festen Zustande des Peches zu dem sichtlich flüssigen des Teers übergehen und als typische Beispiele einer zähen Flüssigkeit betrachtet werden können. Mischt man dann noch den Teer mit Terpentin, so wird die Zähigkeit weiter reduziert, und auf diese Weise kann man eine fortlaufende Reihe von Flüssigkeiten von stetig abnehmenden Zähigkeiten bilden, bis man schließlich bei den beweglichsten Flüssigkeiten, z. B. beim Äther anlangt.«

Man könnte meinen, daß derartige Erfahrungen notwendig dazu hätten führen müssen, anzuerkennen, daß auch festen Körpern die Eigenschaft zu fließen zukommt. Das war indes keineswegs der Fall, vielmehr hat man umgekehrt geschlossen, daß die in Betracht kommenden pechartigen Körper zu den Flüssigkeiten zu rechnen seien, wie es auch heute noch von Ostwald und anderen Forschern, die bereits eingangs erwähnt wurden, geschieht.

Hierzu hat, abgesehen von der althergebrachten Gewohnheit, die festen Körper als starr zu betrachten und die Eigenschaft des Fließens nur Flüssigkeiten zuzuerkennen, hauptsächlich wohl der Umstand beigetragen, daß die Mehrzahl fester Körper kristallinische Struktur besitzt, für Kristalle aber ihrem Wesen nach eine Änderung der gegenseitigen Lage der Partikelchen wie bei strömenden und wirbelnden Flüssigkeiten völlig ausgeschlossen schien, speziell zu jener Zeit, als man die Kristalle noch als Individuen betrachtete wie Organismen. Ein Mensch z. B. kann unmöglich in seinem Innern in wirbelnde Strömung geraten, er kann nicht in zwei Teile geteilt werden, von welchen jeder wieder einen vollkommen lebensfähigen Menschen darstellt und ebensowenig können zwei Menschen wie zwei Flüssigkeitstropfen zu einem Individuum zusammenfließen.

[1] In dem bereits oben zitierten physikalischen Lexikon von Marbach findet sich noch kein Artikel über Plastizität. Über Dehnbarkeit heißt es daselbst (B. II, p. 453, 1853): »Dehnbarkeit, Streckbarkeit, Geschmeidigkeit, Zähigkeit, Hämmerbarkeit, Duktilität heißt diejenige Eigenschaft, vermöge deren die Körper in ihrer Form und der Anordnung ihrer Teile verändert werden können, ohne daß ein Zurückgehen in die frühere Form stattfindet, und ohne daß ein Zerreißen eintritt.« . . . »Diejenigen Körper, welche gar nicht oder nur in sehr geringem Grade dehnbar sind, heißen spröde.« Als Beispiele großer Dehnbarkeit werden erwähnt: Wachs, Schellack, Siegellack, Glas in warmem Zustand, ferner die Metalle, die sich hämmern, walzen und ziehen lassen, speziell auch Zink zwischen 100 und 150 Grad R.

[2] Die jährliche Asphaltausfuhr beträgt über 90 000 Tonnen

[3] Siehe auch Koch, »Künstliche Gletscher«, Wied. Ann. 51, p. 212, 1894.

[4] P. G. Tait, Properties of Matter, 1885, p. 39.

[5] Maxwell, Theorie der Wärme, deutsch, Breslau 1877, p. 289.

Bei niederen Organismen lassen sich allerdings, wie man später fand, solche Teilungs- und Kopulationsvorgänge tatsächlich beobachten, man hält solche dementsprechend nicht mehr für Individuen, und folgerichtig ist auch die Vorstellung, Kristalle seien Individuen, heute nur noch vereinzelt anzutreffen.

2. Kristallindividuen.

Ebenso wie in den Schriften des Aristoteles, finden sich auch noch in Boeckmanns Lehrbuch der Physik (Ende des 18. Jahrhunderts) Kapitel über Pflanzen und Tiere. Später wurden Mineralogie, Botanik und Zoologie zur »Naturgeschichte« vereinigt, obschon eigentlich die Kristallographie einen Teil der Physik, die Mineralogie einen Teil der Chemie bildet. Der Umstand, daß Kristalle wachsen können, ebenso wie Pflanzen und Tiere, war Veranlassung, sie als zu diesen gehörig zu betrachten, ja es fehlte nicht an Meinungen, die Entstehung der Organismen sei geradezu als Kristallisationsvorgang zu betrachten — man denke nur an die Kristallisation des Homunkulus im zweiten Teil von Goethes Faust.

Fock[1] äußert sich über diese historischen Momente:

»Noch bis in das 18. Jahrhundert herrschte allgemein die Ansicht, daß die Kristalle, ebenso wie die Tiere und Pflanzen, durch eine organisierte Kraft hervorgebracht werden. Es erscheint dies befremdlich, wenn man bedenkt, daß doch die Beobachtung der künstlichen Bildung von Kristallen so alt sein muß als der Gebrauch des Kochsalzes, und daß bereits der arabische Alchymist Geber um die Mitte des 8. Jahrhunderts n. Chr. verschiedene Salze in Kristallen darstellte und sogar die Umkristallisation der Körper als Reinigungsmittel empfahl.« ....

»Noch um die Mitte des 16. Jahrhunderts wurde durch solche Umstände ein Mann wie Gessner (gest. 1565) in dem Maße irre geleitet, daß er behauptete, die verschiedenen Individuen einer und derselben Substanz besäßen nicht allein eine verschiedene Größe, sondern auch eine verschiedene Neigung der Flächen zu einander, wären also der ganzen Figur nach voneinander verschieden. Diese Ansicht bürgerte sich sogar so weit ein, daß sie bis in die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts die herrschende blieb, obwohl bereits 1669 Nicolaus Steno (gest. 1686) die Gleichheit der Winkel an verschiedenen Bergkristallen beobachtete, und wenige Zeit später Guglielmini die Konstanz der Kristallwinkel als ein allgemeines Gesetz hinstellte.«

Gerade so nun, wie in Botanik und Zoologie die Beschreibung der Gestalt, die Morphologie seit alter Zeit der wesentlichste Teil ist, und die morphologischen Merkmale in erster Linie es sind, welche herangezogen werden, wenn irgend ein Lebewesen in das System eingereiht, oder seine Stellung in dem System bestimmt werden soll, so hat man insbesondere seit Linné (1768), die polyedrische Form als das wesentlichste Merkmal der Kristalle angenommen und sie ganz wie Organismen als Individuen betrachtet. So sagt noch in neuester Zeit, und zwar nach Entdeckung der flüssigen Kristalle, geradezu unter Bezugnahme auf diese, ein hervorragender Forscher auf dem Gebiete der Kristallographie, welchem Arzruni sein Buch: »Physikalische Chemie der Kristalle« (Braunschweig 1893), gewidmet hat, und dessen Experimentaluntersuchungen gewiß mit größter Sorgfalt ausgeführt und allgemein anerkannt sind, der verstorbene Retgers[2]:

»Wie ich nachher beweisen werde, bildet ein ‚Kristall' ebenso gut ein ‚Individuum' wie eine Pflanze oder ein Tier. Kristalle sind eigentlich Individuen, welche mit ebenen Flächen fortwachsen können, wenn ihnen die nötige Nahrung zugeführt wird.« ...

»Ebenso wie eine Pflanze oder ein Tier hat ein Kristall ein Jugendstadium des raschen Wachstums und einen erwachsenen Zustand, wo er trotz reichlichster Nahrungszufuhr nicht größer werden kann.« ...

Retgers geht sogar so weit, einem Bruchstück oder Spaltungsstück eines Kristalls die Kristallnatur abzusprechen, da auch ein Balken oder Brett nicht mehr als Organismus zu bezeichnen sei, wie der Baum, aus dem diese herausgearbeitet wurden.

Eine ähnliche Auffassung vertritt Bütschli, welcher sagt[3]:

»Der nicht selten ausgeführte Vergleich zwischen dem lebenden Individuum und dem Kristall wird zwar häufig angezweifelt, ob mit Recht, scheint mir sehr fraglich. Jedenfalls gibt es auf anorganischem Gebiete, abgesehen von dem Flüssigkeitstropfen, überhaupt nichts anderes als das Kristallindividuum, was wenigstens in einzelnen Beziehungen mit dem lebenden Individuum vergleichbar wäre. Beide haben eben die charakteristische Eigentümlichkeit gemein, daß sowohl ihre äußere Gestalt, als ihre innere Struktur wesentlich durch innere Bedingungen bestimmt

[1] Fock, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1888.

[2] Retgers, N. Jahrb. f. Min. 2, p. 192, 1895.

[3] Bütschli, Mechanismus und Vitalismus, p. 79, 1901.

werden. Die äußeren Bedingungen beeinflussen wenigstens nicht direkt und unmittelbar, sondern nur indirekt Form und Struktur.«

Quincke[1], Bütschli u. a. halten Kristalle für Gebilde mit einer zellenartigen (wabigen, schaumigen) Struktur, wie sie den Organismen zukommt.

Ich gedenke weiter unten auf diese Ansichten zurückzukommen und ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen. Die angeführten Beispiele zeigen jedenfalls, daß solche Meinungen von den ältesten Zeiten an sehr verbreitet waren, ja noch heute von hervorragenden Autoritäten verteidigt werden. Hierdurch wird es verständlich, daß man »Fließen« kristallinischer Substanzen a priori als unmöglich erachtet hat.

Wohl können wir die Blätter einer Pflanze, die Zweige eines Baumes, die Fleischteile der Glieder eines Tieres deformieren, soweit irgend möglich, ohne den Organismus zu beschädigen, beim Nachlassen der Kraft kehren sie dagegen immer wieder vollständig in ihre frühere Form zurück; sie sind anscheinend vollkommen elastisch, wenn auch die »elastische Nachwirkung« unter Umständen eine sehr bedeutende ist. »Fließen« eines Organismus, wobei wie bei einer strömenden oder wirbelnden Flüssigkeit die Teilchen in völlig veränderte Lage kommen, sogar Teile von der Oberfläche in das Innere gelangen können, ist ganz ausgeschlossen. Mehr oder minder zähflüssige Säfte im Innern eines Organismus mögen sich in derartiger Strömung befinden, der eigentliche Körper ist fest, kann nicht fließen. Das Leben ist, wie ich mich früher ausdrückte[2], an den festen Aggregatzustand gebunden; lebende Flüssigkeiten sind undenkbar, sie können, weil sie fließen können, keine Struktur besitzen, wie sie die Existenz eines Organismus notwendig erfordert. Gewaltsam kann man allerdings einen Organismus scheinbar zum Fließen bringen, sowie man auch eine Taschenuhr in einer starken Presse zerquetschen oder gallertartige Stoffe[3], z. B. saure Milch, aus einem Gefäße ausgießen kann. Aber was hierbei deformiert wird oder fließt, sind nur die Trümmer bezw. der Brei, der aus der Gallerte entstanden ist, der ursprüngliche Körper existiert nicht mehr.

3. Raumgittertheorie.

Die Ansicht, die Kristalle hätten eine innere Struktur ähnlich den Organismen und seien als Individuen aufzufassen wie diese, ist allerdings nicht die einzige, auch nicht die verbreitetste und zur Erklärung der Tatsachen geeignetste. Speziell hat die ausgezeichnete Spaltbarkeit mancher Kristalle (Kalkspat, Steinsalz usw.) zu der Annahme geführt, die Kristalle seien nicht wie Organismen im Zentrum und in den peripherischen Schichten verschieden beschaffen, sondern seien regelmäßige Molekularaggregate. Diese Auffassung kann als bewiesen gelten, wenn man überhaupt die Existenz von Molekülen zugibt. Auch derjenige, welcher die Existenz von Molekülen bezweifelt, kann übrigens ohne Bedenken von jener Annahme Gebrauch machen, da die Behauptung, die Kristalle verhalten sich so, »als ob« sie aus Molekülen beständen, lediglich eine Tatsache ausdrückt und nichts Hypothetisches enthält, und er muß sogar diese Annahme in zahlreichen Fällen seinen Betrachtungen zu Grunde legen, da sich gewisse Erscheinungen, z. B. die Identität der Lösungen von Mischkristallen mit Mischungen der Lösungen ihrer Komponenten, nur auf Grund derselben beschreiben lassen, insofern anderweitige Beschreibung die Aufstellung unendlich vieler neuer Bezeichnungen nötig machen würde, was praktisch undurchführbar ist[4].

René Just Hauy (1784) war es, welcher zuerst versuchte die Gesetze der Kristallisation aus der Annahme zu erklären, die Kristalle entständen durch regelmäßige Zusammenlagerung von Molekülen. Statt der polyedrischen sich berührenden Moleküle Hauys führte dann der ehemalige Karlsruher Physiker Seeber[5] zuerst kugelförmige, voneinander abstehende Moleküle ein. Die Hypothese wurde von J. Fr. Chr. Hessel[6] (1830), Frankenheim (1835), Bravais (1866), Sohncke (1879), Mallard (1887), Barlow (1901) u. a.[7] weiter ausgebildet und ist heute

---

[1] Quincke, Ann. d. Phys. 7, 31, 1902.

[2] O. Lehmann, Molekularphysik II, p. 492, 1889; Versuchsergebnisse u. Erklärungsversuche p. 47, 1899; Zeitschr. f. Krystallogr. 18 p. 457, 1890.

[3] Solche sind als schwammartige Gebilde, deren Poren von Flüssigkeit erfüllt sind, aufzufassen. O. Lehmann, Molekularphysik I p. 515, II, p. 601, 1888. Organismen von gallertiger Konsistenz sind z. B. die Quallen.

[4] Von denjenigen, welche die Molekulartheorie ausschließen wollen unter Bezugnahme darauf, daß die Physik lediglich eine exakte Beschreibung zu geben habe, wird dieser Umstand nicht berücksichtigt. Solange dies nicht geschieht, haben Einwendungen gegen die Molekulartheorie keine Bedeutung. Vgl. O. Lehmann, Über die Teilbarkeit der Körper. Natur, 1889, Nr. 32.

[5] Seeber, Gilb. Ann. 76, p. 229, 1824.

[6] Hessel, Ostwalds Klassiker Nr. 88 und 89

[7] Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835. Bravais, Études crystallographiques, Paris 1866. Sohncke, Entwicklung einer Krystallstruktur, Leipzig 1879. Mallard, Bull. soc. min. 1, 1878; 3, 1880; Revue scientifique, 1887, 30 juillet. Barlow, Zeitschr. f. Krystallogr. 29, p. 433, 1898; 34, 1, 1901.

die herrschende geworden. Sie ist zu Grunde gelegt bei der Behandlung der kristallographischen Erscheinungen in allen Lehrbüchern der Physik, Kristallographie und physikalischen Chemie und vermag scheinbar von allen Tatsachen in einfachster Weise Rechenschaft zu geben[1].

Auch vom Standpunkte der Molekulartheorie ergibt sich nun aber die Unmöglichkeit plastischer Veränderungen bei Kristallen auf Grund zweier Tatsachen, der Erscheinungen der Polymorphie (Mitscherlich) und der Amorphie (Fuchs).

Im Jahre 1821 entdeckte Mitscherlich die von ihm als Polymorphismus bezeichnete Erscheinung. Er glaubte gefunden zu haben, daß chemisch ein und derselbe Stoff in zwei oder mehr Kristallformen auftreten kann, z. B. Schwefel. Haüys Theorie der sich unmittelbar berührenden polyedrischen Moleküle vermochte diese Erscheinung nicht zu erklären, wohl aber Seebers Annahme der durch Abstände voneinander getrennten Teilchen. Man konnte und mußte annehmen, daß die Raumgitter, in welchen die Moleküle bei zwei polymorphen Modifikationen angeordnet sind, nicht dieselben seien, und da sich weiter ergab, daß nicht nur die Kristallform, sondern auch sämtliche physikalische Eigenschaften zweier solcher Modifikationen verschieden seien, ergab sich scheinbar die notwendige Konsequenz, die physikalischen Eigenschaften, das spezifische Gewicht, die Härte, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt, die Farbe eines Stoffes usw. seien wesentlich bedingt durch die Art der Zusammenlagerung (Aggregation) der Moleküle[2]. Die Umwandlungsfähigkeit polymorpher Modifikationen, welche zuerst bei Quecksilberjodid beobachtet wurde, schien zu beweisen, daß infolge äußerer Einwirkungen, wie Erwärmung oder Kühlung, Druck usw., Umklappen der einen Gleichgewichtslage der Moleküle in die andere hervorgerufen werden kann und damit entsprechende Änderung der Eigenschaften.

Dieses Ergebnis enthielt nichts Neues, bestätigte vielmehr nur die bis dahin übliche Vorstellung, die Körper, die man durch Schmelzen oder Verdampfen eines Stoffs erhält, z. B. Eis, Wasser und Dampf, seien nur verschiedene Aggregatzustände eines und desselben Stoffs, d. h. nur durch die Art der Aggregation der Moleküle verschieden. Man bezeichnet diese Hypothese, welche häufig als eine Errungenschaft der neuesten Zeit betrachtet wird, als die Kontinuitätstheorie. So heißt es z. B. in einem um jene Zeit erschienenen physikalischen Werke unter der Aufschrift Aggregatzustand[3]:

»Die Anhänger der Kantischen Dynamik sind geneigt, diesen Zustand (Aggregatzustand) und seinen Wechsel auf den Konflikt der beiden Grundkräfte der Dehnkraft und Ziehkraft, zurückzuführen ... Mehr mit sich und der Erfahrung übereinstimmend, ist die neuerdings von La Place geäußerte Meinung, daß die Quantität der Wärme ... den verschiedenen Aggregatzustand hervorrufe, indem die Körper durch vermehrte Wirksamkeit dieses repulsiven Prinzips[4] aus dem Zustande der Festigkeit in den der tropfbaren und dann der expansibeln Flüssigkeit überzugehen disponiert würden (Ziehkraft gleich Anziehung in die Ferne wirkend, Dehnkraft gleich Abstoßung bei Berührung wirkend).«

Man machte, wie bemerkt, ferner die Erfahrung, daß zahlreiche Stoffe bei Überkühlung der Schmelze in einen glasigen oder harzartigen Zustand übergehen können, welcher Erscheinung Fuchs[5] den Namen Amorphismus gab.

Auch die Amorphie, welche bei den meisten Stoffen zu beobachten ist, z. B. bei Zucker, welcher als Kandiszucker kristallisiert auftritt, in den aus geschmolzenem Zucker hergestellten Waren der Konditoreien als amorpher Zucker, schien vom Standpunkt der Raumgittertheorie aus leicht erklärbar. Man konnte sie so deuten, daß in überkühlten Schmelzen infolge der auftretenden Zähigkeit die Moleküle außer Stande sind, sich regelmäßig anzuordnen und somit ein unregelmäßiges Haufwerk bilden. Daß die Moleküle dieselben sind, schloß man wie bei der Poly-

---

[1] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Braunschweig 1903, p. 7 sagt »Vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie entspricht dem Unterschiede der Eigenschaften in dem isotropen und im kristallinischen Zustande eine verschiedene Anordnung der Moleküle. In den isotropen Zuständen bewegen sich die Moleküle in vollkommenster Unordnung durcheinander, in den Kristallen vollziehen sie Bewegungen um Punkte, die nach Raumgittern geordnet sind. Die Lehre von den Raumgittern hat solche Erfolge zu verzeichnen gehabt, daß man dieselbe eher weiter ausbauen, als sie mißachten oder durch Hypothesen (O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2, p. 649, 1900) zweifelhaften Wertes zu ersetzen suchen sollte. Aus ihr folgt die rationelle kristallographische Systematik, welche einer ungeheuren Menge von Tatsachen gerecht wird, und aus ihr ergibt sich das Gesetz der rationalen Indizes, welches in engster Beziehung zu den übrigen Grundgesetzen der Kristallographie steht. Diese Lehre wird auch der Tatsache der diskontinuierlichen Eigenschaftsänderung bei der Kristallisation oder Umwandlung polymorpher Kristallarten gerecht; sie läßt zwanglos die Existenz zahlreicher polymorpher Kristallarten desselben Stoffes zu und gibt eine erwünschte Grundlage für die Systematik der vektoriellen Kristalleigenschaften ab.« Der Verfasser scheint der Meinung zu sein, daß ich die Raumgittertheorie überhaupt beseitigen wolle. Daran habe ich natürlich nie gedacht.

[2] Namentlich zeigt sich, wie ich durch Beobachtung bei zahlreichen Stoffen gefunden habe, daß stets der stabilern Modifikation geringere Löslichkeit und höherer Schmelzpunkt zukommt.

[3] Gehler, Phys. Wörterbuch, Leipzig 1827.

[4] Nach der heutigen Bezeichnungsweise könnte man hierin die Anfänge der energetischen oder kinetischen Theorie sehen.

[5] Fuchs, Schweigg. Journ. 67, p. 418, 1833; Pogg. Ann. 31, p. 577, 1834. Erdm. J. f. prakt. Chem. 7, p. 345, 1836.

morphie aus der Übereinstimmung des chemischen Verhaltens, des Molekulargewichtes und namentlich auch aus der Leichtigkeit der Umwandlung in die kristallisierte Modifikation (Entglasung), welche in manchen Fällen (besonders unter Vermittlung von Feuchtigkeit) sich nach und nach von selbst vollzieht. Weil, wie man aus dem Polymorphismus schloß, die physikalischen Eigenschaften von der Aggregation der Moleküle abhängen, mußte natürlich auch ein solcher amorpher Körper andere Eigenschaften zeigen als der kristallisierte, was in der Tat mit der Erfahrung in bester Übereinstimmung war. Die amorphen Modifikationen sind stets weniger dicht und hart, haben geringere Lichtbrechung und zeigen, im Gegensatz zu den kristallisierten überhaupt keine reversible Löslichkeit[1], d. h. besitzen keinen Sättigungspunkt und analog keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Diese Strukturtheorie läßt, wie man ohne weiteres erkennt, ein Fließen der Kristalle ebenso wenig zu, wie die erstbesprochene Annahme, die Kristalle seien Individuen vergleichbar den Organismen. Der Unterschied besteht ja im wesentlichen nur darin, daß letztere Annahme unterscheiden muß zwischen dem Zentrum (Kristallisationskern) und den darum angelagerten[2] peripherischen Schichten, während die Raumgittertheorie im Gegenteil eine durchaus homogene, an jedem Punkte gleich beschaffene Struktur annimmt.

Schon die peinliche Sorgfalt, mit welcher die einzelnen Bausteine eines solchen Komplexes in aller Strenge den mathematischen Gesetzen der Kristallographie entsprechend aufeinandergesetzt sind und ohne Kitt und verbindende Klammern trotz äußerst lebhafter Wärmeschwingungen ihre einmal angenommene Aneinanderreihung festhalten, läßt eine so eingreifende Störung der ganzen Anordnung, wie sie eine Strömungsbewegung bedingen würde, ganz unmöglich erscheinen.

Weil ferner, wie gezeigt, der Theorie zufolge, mit der Art der Aggregation der Moleküle die physikalischen Eigenschaften sich ändern, könnten diese bei einem im Fließen begriffenen Kristall keineswegs konstant bleiben; dieser müßte bald da, bald dort in eine andere polymorphe Modifikation übergehen, ja er müßte sich schließlich in eine amorphe Masse verwandeln. Insbesondere wäre deutliche Änderung von Löslichkeit und Schmelzpunkt zu erwarten, wie bei Umwandlung polymorpher Modifikationen oder bei Entglasung amorpher Körper. Bis jetzt ist eine solche Änderung der Eigenschaften in keinem einzigen Falle beobachtet worden, man schließt also mit Recht, daß wahre Plastizität bei Kristallen unmöglich ist[3], sowie daß in Fällen, wo Kristalle anscheinend plastische Veränderungen zulassen, lediglich scheinbare Plastizität vorliege, beruhend auf fortgesetzter Zertrümmerung und Wiederverschweißung der Trümmer, wobei aber jedes Fragment seine Molekularstruktur und demgemäß auch seine Eigenschaften völlig unverändert beibehält.

In diesem Sinne suchte man namentlich früher die Gletscherbewegung zu deuten, welche später (insbesondere nach dem Vorgang von Tyndall und Helmholtz) als Wirkung der Regelation aufgefaßt wurde.

Fließen von Kristallen ist also anscheinend auch nach der Raumgittertheorie ausgeschlossen und damit Fließen der festen Körper überhaupt, da, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, die meisten festen Körper nur Aggregate kleiner Kriställchen sind und häufig auch die amorphen Körper nur als solche Aggregate betrachtet werden, welche Annahme sich von der dargelegten kaum unterscheidet.

4. Fließen fester Körper.

Großes Aufsehen erregte deshalb, als Tresca[4] im Jahre 1864 die Welt mit der Kunde überraschte, daß auch unzweifelhaft feste Stoffe wie Blei, Aluminium und Eis, die man nicht wohl wie Pech und Asphalt als zähe Flüssigkeiten betrachten konnte, bei genügender Druckwirkung ganz den Gesetzen der Hydrodynamik entsprechend, aus Öffnungen ausfließen[5].

[1] Von verschiedenen Seiten wurde diese durch meine mikroskopischen Untersuchungen (vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **18**, p. 457, 1890 festgestellte Tatsache bestritten, indes ist bis jetzt kein zweifellos amorpher Körper genannt worden, für welchen sie nicht zutrifft. Man darf natürlich nicht, wie es Fuchs getan hat, auch inhomogene Körper wie Gallerten zu den amorphen Körpern rechnen.

[2] Durch Apposition, nicht Intussuszeption wie bei Organismen.

[3] Bei amorphen Körpern, d. h. regellosen Molekularaggregaten, ist eine Änderung der Eigenschaften durch Deformation (anscheinend) nicht zu erwarten. (Vgl. unter Homöotropie.) Scheinbare Ausnahmen bei Kristallen siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, p. 73, 1888.

[4] Tresca, Compt. rend. **59**, p. 754, 1864; **60**, p. 398, 1865; **64**, p. 809, 1867; **66**, p. 263, 1868; **68**, p. 1197, 1869; **70**, p. 27, 288, 368, 1870. Memoires présentés à l'Acad. de l'Institut de France **20**, p. 75, 281, 617, 1872; Sur l'écoulement des solides, Paris 1872.

Ähnliche Versuche von v. Obermayer: Wien. Ber. (II) **58**, p. 737, 1869.

[5] Bei diesen Versuchen wurden in einem starkwandigen Zylinder, dessen Boden mit einer 4 cm weiten Öffnung versehen war, z. B. Bleischeiben aufgeschichtet und durch einen daraufgesetzten Kolben einem Druck bis zu 100000 kg unterworfen. Das Blei floß wie eine teigige Masse aus der Öffnung heraus, und der austretende Stab bestand aus den ineinander geschobenen röhrenförmigen Ausstülpungen der einzelnen Bleiplatten, so daß sich auf dem Durchschnitt der Verlauf der fließenden Bewegung der Bleiteilchen nachträglich genau verfolgen ließ.

Um jene Zeit war zwar das von dem Engländer Burr zu Anfang des 19. Jahrhunderts erfundene Verfahren, Bleiröhren durch Herauspressen von Blei aus einer ringförmigen Öffnung mittels einer starken hydraulischen Presse herzustellen, schon lange in die Technik eingeführt, doch wurde dabei der das Blei enthaltende Zylinder bis nahe zum Schmelzen des Bleies erhitzt, so daß dasselbe eine breiige Masse bildete, und sich somit der Vorgang nicht wesentlich unterschied von dem Auspressen des als inhomogene Flüssigkeit aufzufassenden Mehlteiges bei Herstellung der Makkaroninudeln mit der längst bekannten Nudelmaschine oder der analogen Herstellung von Tonröhren durch Auspressen von weichem, knetbarem Lehm[1].

Erschienen nun auch Trescas Versuchsergebnisse höchst merkwürdig und sonderbar, so ließ sich dadurch doch niemand von der Plastizität der Kristalle überzeugen, so wenig wie durch jene großartige Naturerscheinung die Bewegung der Gletscher, die anscheinend noch auffälliger als Trescas Versuche die Plastizität fester Körper, speziell der Eiskristalle beweist.

Insofern die Masse des Gletschers aus zahllosen Eiskörnern besteht, deren jedes einen Kristall darstellt, nahm man zunächst an[2], daß dieselbe nur scheinbar plastisch sei, wie ein Teig oder eine Masse Sand, welche bildsam sind, wenn auch ein einzelnes Korn für sich keine Plastizität besitzt, sondern sich als durchaus spröder Körper verhalt. Die Entdeckung der Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Druck[3] und der Regelation schienen eine mehr befriedigende Erklärung zu ermöglichen.

Durch Einzwängen in immer stärker gekrümmte Formen gelang es Tyndall, einen Eisstab nach und nach zu einem Ring zu biegen, was nach der Regelationstheorie[4] in der Weise zu erklären wäre, daß das Eis auf der konkaven (gestauchten) Seite infolge Erniedrigung des Gefrierpunktes durch den Druck abschmilzt, und das gebildete Schmelzwasser sich in Spalten, die sich auf der konvexen (gestreckten) Seite bilden, hineinzieht und aufs neue erstarrt.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubte Tyndall in dem verschiedenen Verhalten des Eises gegen Zug und Druck gefunden zu haben. Er sagt: »Wo Druck ins Spiel kommt, ist das Verhalten des Eises scheinbar das eines zähen Körpers, wo Spannung stattfindet, hört die Ähnlichkeit mit einem zähen Körper vollständig auf[5]«.

Eine gute Illustration dieses verschiedenen Verhaltens geben die Figg. 1 u. 2, welche nach Helmholtz[6] einen Zylinder von körnigem Eis vor und nach der Pressung zwischen Platten darstellen, ferner Fig. 3, welche die Formen eines aus der Öffnung einer Presse wie Fig. 4 austretenden Eiszylinders in verschiedenen Stadien zeigt.

Noch im gleichen Jahre, in welchem Tresca seine Versuche veröffentlichte, schloß Reusch[7] daraus, daß sich Eisplatten wie Glas mit dem Diamant schneiden lassen, daß von einer Plastizität des Eises auch nicht entfernt die Rede sein kann. Auch Helmholtz (l. c. p. 231) steht noch ein Jahr nach Trescas Versuchen auf dem Standpunkt Tyndalls. Er sagt: »Ich zweifle nicht, daß Tyndall den wesentlichen und hauptsächlichen Grund der Bewegung der Gletscher bezeichnet hat, indem er sie auf Bildung von Sprüngen und Regelation zurückführte. .... Die Spalten bilden sich, schießen nach verschiedenen Seiten hin wie Sprünge, die durch einen heißen Draht in einer Glasröhre erzeugt sind. Eine gewisse Elastizität kommt dem Eise zu, wie man an dünnen biegsamen Platten desselben sehen kann. Ein solcher eingerissener Eisblock wird also eine Verschiebung der den Spalt begrenzenden beiden Seiten erleiden können, selbst wenn diese noch durch den ungespaltenen Teil des Blocks kontinuierlich zusammenhängen. Wenn dann der erstgebildete Teil des Spaltes durch Regelation geschlossen wird, kann schließlich

---

[1] Man kann mit Mehlteig mit einfachen Mitteln die Versuche Trescas wiederholen, indem man abwechselnd Schichten von natürlicher Farbe und solche, welche durch Zusatz von Ultramarin blau gefärbt sind, aufeinandersetzt. Der ausgeflossene, anfänglich noch weiche Teig erhärtet bald so weit, daß man ihn ohne Deformation mit dem Messer zerschneiden und die Gestaltung der Schichten nach dem Ausfluß untersuchen kann. Auch Gipsbrei würde sich in dieser Art verwenden lassen. v. Obermayer (Wien. Ber. **68**, p. 737, 1868) stellte ähnliche Versuche an unter Verwendung von plastischem Ton. Seit alter Zeit werden von Zuckerbäckern und Glaskünstlern die schönen Formen, welche sich bei Deformation übereinandergeschichteter Lagen von farblosem und gefärbtem Zucker, bezw. Glas ergeben, zur Herstellung der verschiedenartigsten Verzierungen und Kunstprodukte verwendet.

Das Vorhandensein einer Flüssigkeit zwischen den einzelnen Körnchen einer breiartigen Masse ist übrigens nicht durchaus nötig. So erhielt Forchheimer (Zeitschr. d. österr. Ing.-Arch. Ver. **34**, p. 111, 1882; **35**, p. 103, 1883) ganz ähnliche Erscheinungen (vgl. Fig. 5) beim Ausfluß übereinandergeschichteter Lagen von weißem und gefärbtem Sand (vgl. auch Salomon, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **30**, II, p. 998. 1886).

[2] Rendu und später Forbes, On the viscous theory of glacier motion, 1845

[3] Die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eis durch Druck wurde zuerst von James Thomson (Edinburgh Transactions **16**, p. 5, 1849) berechnet und von William Thomson (Phil. Mag. (3) **37**, 123, 1849) experimentell nachgewiesen.

[4] Auf die nach einem Vorschlag von Hooker so benannte Erscheinung der Regelation machte zuerst Faraday 1850 (in einer Vorlesung in der Royal Institution) aufmerksam. Über die Verwertung zur Theorie der Gletscherbewegung siehe Tyndall, Die Wärme, 1858, p. 243, 255; Glaciers of the Alps, London, Murray, 1860 u. In den Alpen, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1872. Weitere Literatur in Rühlmann, Handbuch der mechanischen Wärmetheorie I, p. 663, 1876.

[5] Vgl. übrigens Koch, Wied. Ann. **51**, p. 212, 1894 (Künstliche Gletscher).

[6] Helmholtz, Vorträge und Reden I, p. 220, 1865.

[7] Reusch, Pogg. Ann. **121**, p. 578, 1864.

der Spalt nach der andern Seite hin ganz durchreißen, ohne daß zu irgend einer Zeit der Zusammenhang des Blockes vollständig aufgehoben wäre«. Übrigens kann man sich recht wohl auch denken, daß ein großer Teil der Sprünge so verläuft, daß die Teilchen miteinander verschränkt bleiben. Würde man beispielsweise, wie Fig. 6 zeigt, eine Glasscheibe von *a* bis *b* etwa mit einer Sprengkohle zickzackförmig durchschneiden, so würden trotz völliger Aufhebung des Zusammenhanges die beiden Hälften sich doch nicht voneinander trennen lassen, selbst wenn an keiner Stelle Wiederverschweißung der Bruchränder eintreten würde. Würden sehr viele solcher Sprünge erzeugt, so erhielte die Platte infolge der Federkraft der einzelnen Fragmente einen so hohen Grad von Beweglichkeit[1], daß ihr leicht verschiedenartige vorübergehende und dauernde Deformationen erteilt werden könnten.

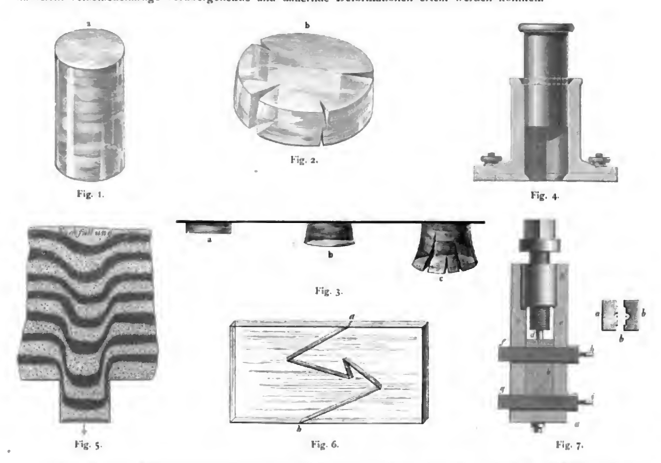


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 4.

Fig. 3.

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß auch ohne Regelation, lediglich durch die Wirkung der Adhäsion, Wiederverschweißung der Splitter eintreten kann. Ausführliche Versuche hierüber bei einer großen Anzahl von Stoffen, von denen sicher ein erheblicher Teil keine Schmelzpunktserniedrigung durch Druck zeigt, hat Spring[2] ausgeführt. Er führt den Nachweis, daß selbst sehr feine Pulver oder Feilspäne in einer Presse ähnlich der von Tresca gebrauchten zu einer zusammenhängenden Masse zusammenschweißen und wie eine solche bei genügendem konstantem Druck aus der Öffnung ausfließen.

Eine kleine Presse nach Spring, welche wenigstens bei weicheren Metallen und bei höheren Temperaturen ausreichend ist, diese Erscheinungen nachzuweisen, ist in Fig. 7*a* dargestellt[3].

Der Zylinder (die Matrize) besteht aus zwei Stahlblöcken *a* und *b* (Fig. 7*b*), welche durch Nut und Feder miteinander verbunden sind. Die Bohrung besitzt 8 mm Durchmesser. Die in dieser Höhlung befindliche Substanz wird gepreßt durch den Kolben *d* und kann unten durch eine etwa 2 mm weite Öffnung ausfließen. Die Matrize wird in einen sehr starken Rahmen aus Gußstahl eingesetzt, dessen oberer Teil mit einem Muttergewinde versehen

[1] Man denke z. B. an einen Schuppen- oder Kettenpanzer oder den sog. Gelenksandstein.
[2] W. Spring, Bull. Acad. Belg. (2) 49, p. 27, 1880.
[3] Die große für messende Versuche geeignete Presse ist abgebildet und beschrieben in O. Lehmann, Molekularphysik I, p. 107, 1888.

ist, in welches eine Schraube mit viereckigem Kopf eingeschraubt wird, zu deren Umdrehung ein Schlussel mit 1,5 m langem Hebelarm dient. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 3 mm und der Druck, welchen man ausüben kann, 20 000 Atm. Zwei Bügel *f* und *g* dienen dazu, die Seitenteile des Stückes *e* gegen die Matrize anzudrücken und so jedem Auseinanderweichen der beiden Hälften vorzubeugen.

Der Apparat kann nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei ziemlich hoher Temperatur der zu deformierenden Substanzen Anwendung finden. Man spannt ihn, nachdem die Substanz eingebracht ist, zwischen zwei Holzbacken in einen Schraubstock, erhitzt mittels eines gewöhnlichen Brenners, bis ein Stückchen Zinn, welches man auf die Matrize gelegt hat, schmilzt (288°), und gibt dann Druck. Für andere Temperaturen könnte man statt Zinn Wismut (261°), Blei (325°) oder Zink (412°) nehmen.

Blei, mit welchem Tresca hauptsächlich gearbeitet hat, verwandelte sich, in eine solche Presse in Form feiner Späne eingebracht, etwa bei einem Druck von 2000 Atm. in eine kompakte Masse, in welcher keine Spur der Späne mehr erkannt werden konnte. Bei 5000 Atm. entwich die Masse aus den Fugen des Apparates wie eine Flüssigkeit[1].

Einige andere Beispiele sind (nach Springs eigenen Worten) folgende:

Wismut. Le bismuth est un métal très-cassant, il est facile de le pulvériser; non obstant cela, il se soude sous pression avec facilité. De la poudre fine de bismuth, soumise à une pression de 6000 atmosphères, se prend en un bloc identique à ceux obtenus par fusion. Quand on casse ce bloc au marteau, on trouve la cassure cristalline comme celle du métal, qui a été fondu.

Zink. J'ai comprimé ensuite de la poudre de zinc à la température de 130° environ, température à la quelle ce métal est le plus malléable. La poudre se soude mieux encore: le bloc a une cassure cristalline.

Antimon. L'antimoine se soude plus difficilement, que le cuivre ou l'aluminium. Sous une pression de 5000 atmosphères la surface du bloc obtenu reprend l'éclat métallique, mais le centre reste pulvérulent et gris mat.

Salmiak. De la poudre obtenue par sublimation s'est soudée d'une manière parfaite sous une pression de 4000 atmosphères. Le bloc obtenu était comparable à de la gélatine sèche sous le rapport de la transparence. Il avait un aspect corné et présentait une grande dureté.

Chlorkalium. Des fragments de ce corps se soudent avec facilité sous une pression de 5000 atmosphères, on obtient des blocs qui présentent des parties transparentes comme du verre.

Chlornatrium. La liaison de ce corps est également facile et conduit à des blocs très-translucides, parfaitement transparents sur les bords.

Chlorblei. Les petits cristaux de chlorure de plomb se soudent en un bloc très-dur, opaque en masse, mais transparent comme du verre, où il a subi un laminage.

Quecksilberjodid. Sous une pression de 4000 atmosphères elle se soude en un bloc dont la surface est transparente jusqu'à une faible épaisseur. La cassure du bloc scintille dans un rayon de lumière vive, elle a une couleur un peu violacé et, au microscope, elle se présente comme un amas de fragments de cristaux transparents. Par places isolées on trouve encore de la poudre amorphe, qui contraste avec les cristaux, et dont la couleur moins violacée appelle l'attention.

Kampfer. Des fragments de cristaux de camphre représentent la masse, qui se soude le plus parfaitement sous l'action de la pression. On obtient déjà sous 3000 atmosphères un bloc de camphre de la plus grande transparence dans lequel existe même plus la moindre fissure.

Schwefel. Le soufre se soude sous pression avec grande facilité, il suffit d'une pression de 3000 atmosphères pour obtenir des blocs irréprochables.

Auch von G. Tammann wurden ähnliche Untersuchungen ausgeführt[2]. Er beobachtete den Beginn des Fließens bei folgenden Drucken:

Substanz . . .	Gelber Phosphor		Naphtalin	Piperin amorph		Piperin kristallisiert		Ammoniumnitrat
Temperatur . . .	0°	20°	17°	0°	20°	0°	50°	80°
kg für den qcm . .	260	150	380	1611		667	677	126

[1] Wedding (Zeitschr. d. Ver. d. Ing., 1890, p. 32 (Vortrag v. Kick)) preßte in eine durch eine Nähnadel verschlossene Hohlform aus Stahl unter starkem Drucke und Beseitigung der Luft, Blei hinein. »Wenn diese Nähnadel nach etwa 8 Tagen herausgezogen wurde, so wanderte aus der feinen Bahn langsam ein oft über 1 Meter langer Bleifaden«.

[2] G. Tammann, Ann. d. Phys. 7, p. 197. 1902.

Bei neueren Versuchen an Metallen[1] wurde konstatiert, daß Zink erst bei 2000, Antimon erst bei 3000 kg pro qcm zum Ausfluß kam, während für Kalium und Natrium ein Druck von 260 kg, für Blei, Thallium, Zinn und Wismut ein solcher von 500 kg genügte.

Man hat übrigens neuerdings versucht, die Regelationshypothese auf sämtliche Stoffe auszudehnen: Anlaß dazu gab die Beobachtung von Spring, daß manche Körper nach Kompression in Form feinster Pulver eine grobkristallinische Struktur aufweisen, so daß die Annahme gerechtfertigt schien, daß sie sich während des Druckes verflüssigt hätten[2]. Zur gleichen Annahme führte Springs Beobachtung, daß Bildung von Legierungen durch Druck möglich ist.

Tammann[3] sagt hierüber: »Man hat versucht die Plastizität kristallinischer Stoffe auf eine teilweise Schmelzung derselben während der Deformation zurückzuführen. Diese Anschauung hat in der Hypothese von J. H. Poynting[4] eine ganz bestimmte, sowohl theoretisch als auch experimentell prüfbare Gestalt gewonnen. Nach Poynting soll speziell das Eis, wenn der Druck auf demselben in der Weise erhöht wird, daß das eventuell gebildete Wasser unbehindert abfließen kann, bei viel niederen Drucken als dem Verlauf seiner bekannten Schmelzkurve entspricht, schmelzen. . . . . Nach W. Ostwald[5] soll für jeden Stoff außer der bekannten Schmelzkurve, welche die Temperaturen und Drucke des Gleichgewichtes für die flüssige und kristallisierte Phase geben, wenn in beiden der gleiche Druck herrscht, noch eine zweite Schmelzkurve existieren, welche angibt, bei welchen Drucken und Temperaturen die Schmelzung des Kristalles eintritt, wenn der Kristall so gepreßt wird, daß seine Schmelze frei ablaufen kann. . . . . Wir werden sehen, daß die Folgerungen von J. H. Poynting und W. Ostwald der theoretischen Grundlage entbehren und von der Erfahrung nicht bestätigt werden«.

Auch E. Riecke[6] gelangte auf theoretischem Wege zu dem Ergebnis, daß der Einfluß deformierender Kräfte sehr viel kleiner sein muß, als von Poynting und Ostwald angenommen wurde, und daß der Schmelzpunkt eines Kristalles durch komprimierende und dilatirende Kräfte in gleichem Sinne beeinflußt wird. »Die Zugfestigkeit des Eises beträgt 0,7 kg Gewicht für den Quadratmillimeter; einem solchen Zuge würde eine Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0,017° entsprechen.«

Tammann kommt durch seine experimentellen Untersuchungen über den Ausfluß von Eis unter Druck[7] zu dem Ergebnis:

»Innerhalb der Temperatur- und Druckgrenzen, auf die sich jene Versuche beziehen, wachsen die Ausflußgeschwindigkeiten kontinuierlich bei Temperatur- und Drucksteigerungen, bis man an der Schmelzkurve des Eises anlangt. Hier aber tritt ein sprungweises Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeit ein, was auch vorauszusehen war«.

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß das Eis auch ganz unabhängig von den Regelationserscheinungen zu fließen vermag. Tammann[8] irrt aber, indem er annimmt, daß von ihm zum erstenmal die Plastizität von Kristallen[9] bewiesen worden sei. Dieser Beweis ist vielmehr schon in zahlreichen früheren Arbeiten gegeben, vor allem in denjenigen, welche sich auf Gleitflächen beziehen.

5. Translation.

Den ersten völlig unanfechtbaren Beweis der Plastizität der Kristalle lieferte die Entdeckung der Translationsfähigkeit[10]. Reusch äußert sich darüber: »Denken wir uns durch einen Kristall, parallel einer vorhandenen oder kristallographisch möglichen Fläche eine Ebene E gelegt und an den rechts und links von E liegenden Stücken A und B Kräfte so angebracht, daß ein Antrieb zum Gleiten von A an B längs E in einer gewissen Richtung entsteht, so steht zu erwarten, daß der auf die Flächeneinheit bezogene Widerstand gegen das Gleiten sowohl abhängt von der Wahl der Fläche E, als von der Richtung des Antriebes in dieser Fläche. Es ist nun weiter denkbar, daß

[1] Werigin, Lewkojeff u. Tammann, Ann. d. Phys. 10, p. 647, 1903.

[2] Vgl. W. Spring, Bull. soc. chim. 1883 u. Ber. d. d. chem. Ges. 15, p. 595, 1882. Die Kristallisation erklärt sich wohl durch enantiotrope Umwandlung unter Druck (z. T. vielleicht auch durch Homöotropie), die Bildung von Legierungen durch Schmelzpunkterniedrigung bei Kontakt (vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 24, 1, 1885 u. Hallock, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, p. 378, 1888).

[3] Tammann, Wied. Ann. 7, p. 198, 1902.

[4] J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) 12, p. 32, 1887, Le Chatelier, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 335, 1892.

[5] W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2 (2), p. 374, 1897.

[6] E. Riecke, Wied. Ann. 54, p. 731, 1895.

[7] Auch schon Tresca hatte Ausflußversuche mit Eis angestellt.

[8] Werigin, Lewkojeff u. Tammann, Ann. d. Phys. 10, p. 647, 1903.

[9] Tammann sagt »anisotrope Stoffe«. Die Begriffe Kristall und anisotroper Stoff sind indes nicht identisch

[10] Reusch, Pogg. Ann. 132, p 441, 1867.

in jedem Kristall Flächen existieren, längs welchen der Widerstand gegen Gleiten und Verschiebung für gewisse Richtung in den Flächen kleiner ausfällt als für andere Flächen, und solche Flächen möchte ich ‚Gleitflächen' nennen oder Gleitbrüche, wenn unter der Wirkung gesteigerten Druckes eine förmliche Abschiebung stattgefunden hat.« Bei Steinsalz sind die Gleitflächen die Dodekaederflächen (die Flächen, welche die Würfelkanten abstumpfen). Die Fig. 8 sucht das Gleiten der Steinsalzteilchen bei einem zwischen einem hohlpyramidalen Oberstempel *A* und entsprechendem Unterstempel *B* geprägten Kristall, dessen ursprüngliche Form punktiert angedeutet ist, zu veranschaulichen unter der Annahme, daß das Gleiten nur bei den unmittelbar den Stempeln anliegenden Schichten und nur längs der Schraffierung eintrete.

Ein kugelförmig geschliffener Kristall, für welchen nur eine Gleitebene existiert, zwischen Platten gepreßt, würde sich etwa in der in Fig. 9 gezeichneten Weise deformieren müssen.

Reusch komprimierte Säulchen von klarem Steinsalz. »Bei gesteigertem Druck erhalten die Säulenflächen eine oberflächliche Streifung senkrecht zur Druckrichtung; sie krümmen sich, oft entstehen Spalten, und wenn man die Säule vor und nach dem Pressen mißt, ergibt sich eine bleibende Zusammendrückung, welche 5 bis 8 % der ursprünglichen Länge betragen kann.«

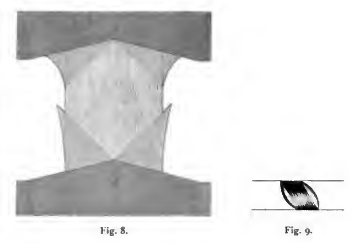


Fig. 8. Fig. 9.

Wäre diese Plastizität der Kristalle eine Regelationserscheinung, so könnte sie unmöglich von der Richtung abhängen, da auch der Schmelzpunkt nicht von der Richtung abhängt.

Allerdings findet man in letzterer Hinsicht auch die gegenteilige Meinung. So sagt Schenck[1]:

»Steigern wir die Temperatur genügend hoch, so wird schließlich die Substanz schmelzen. Der Schmelzpunkt ist definiert als der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit mit der Dampfdruckkurve des festen Körpers. Da wir für jede Fläche, für jede Richtung eines Kristalles eine besondere Dampfdruckkurve haben, so muß auch für jede Fläche eines Kristalles eine besondere Gleichgewichtstemperatur zwischen Flüssigkeit und festem Körper bestehen. Der Schmelzpunkt eines kristallisierten Stoffes ist also ebenfalls von der Richtung abhängig, und zwar hat die Fläche mit dem kleinsten Dampfdrucke den höchsten Schmelzpunkt. Das Schmelzen eines Kristalls wird stets in einer bestimmten Richtung erfolgen.«

Veranlaßt wurde Schenck zu dieser merkwürdigen Auffassung durch augenscheinlich verfehlte Messungen über die Größe des Dampfdruckes auf den einzelnen Kristallflächen. Es ist unmöglich, daß dieser auf der einen Fläche groß, auf der anderen klein sein kann, da sonst niemals Gleichgewicht eintreten, und der Kristall eine bestimmte Form behalten könnte.

Die Lage einer Gleitfläche ist natürlich nur ihrer kristallographischen Richtung nach bestimmt, es kann also auch ein gleichzeitiges Gleiten nach zwei parallelen Ebenen oder nach unendlich vielen stattfinden, wodurch die weitestgehenden bleibenden Deformationen ermöglicht sind, ohne daß dadurch der Zusammenhang gelockert wird.

Der Ausdruck Translation wurde eingeführt von O. Mügge[2], welcher zum erstenmal eine weitergehende Parallelverschiebung dieser Art beim Brombaryum beobachtete. Derselbe zeigte auch, daß, wie nach der Raumgittertheorie zu erwarten, ein in dieser Art deformierter Kristall sich beim Weiterwachsen wieder zu einem normalen Kristall ergänzt, die Struktur somit nicht verändert sein kann.

Einen ausgezeichneten Fall von Translation beobachtete Mügge[3] bei einem Doppelsalz von Manganchlorür und Chlorkalium. Schon durch Druck zwischen den Fingern konnte man einen Kristall bis zu völlig linsenförmigem Querschnitt deformieren, ohne daß seine Durchsichtigkeit merklich beeinträchtigt wurde. Dieselben Kristalle ließen sich übrigens auch in bestimmter Richtung leicht gleichmäßig biegen und zurückbiegen.

Anfänglich (1883) glaubte O. Mügge[4], auch bei Gips derartige Verschiebungen nach Gleitflächen beobachtet zu haben, er schreibt hierüber:

[1] R. Schenck, Über die Dynamik d. Krytalle 1900, Marburg p. 315 a. d. Centralbl. f. Min.
[2] O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1889, I, p. 159.
[3] O. Mügge, N. Jahrb. f Min. II, p. 98, 1892.
[4] O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1. p. 32, 1883; p. 136, 1886.

»Wird ein nach der c'-Achse säulenförmig entwickelter Kristall von sog. ‚weichem‘ Gips mit einer Fläche $\infty P\infty$ quer über ein gerundetes Holzstäbchen gelegt und beiderseits mit dem Finger gedrückt, so schmiegt sich der mittlere aufliegende Teil der Wölbung des Holzstäbchens an, ohne daß die beiden Enden in eine winklige Lage zu einander kommen, wie es bei einem Holz- oder Metallstäbchen der Fall wäre. Es findet hierbei ein Gleiten der Teilchen längs der Fläche $\frac{1}{2}P\infty$ statt.«

In Fortsetzung der Versuche erkannte er aber (1886), daß diese Auffassung unzutreffend sei.

»Man beobachtet nämlich an Präparaten, an welchen vorher die Fläche des muschligen Bruches $\infty P\infty$ dargestellt ist, daß die Auslöschung auf dieser Fläche nach der Verbiegung stets der Tangente an die Krümmungskurve (Fig. 10) parallel geht. Wenn die früher angenommene in der Figur links gezeichnete Bewegung stattgefunden hätte, müßte die Auslöschung gar keine Änderung erleiden.«

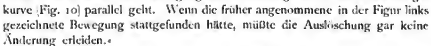


Fig. 10.

Nach dieser Beschreibung erkennt man übrigens, daß auch die Figur rechts nicht richtig gezeichnet ist, denn die dargestellten Querflächen, welche den Querflächen der Mittelfigur entsprechen und somit korrespondierende Teile des Kristalles abgrenzen sollen, können unmöglich die gezeichnete Gestalt und Lage haben, da sie ja stets der zur Säulenfläche senkrechten Schwingungsrichtung parallel sein, somit stets da, wo sie auf die Säulenflächen auftreffen, diese normal durchschneiden müssen. Wären diese Querflächen z. B. Spaltungsflächen, so können sie unmöglich am Rande, statt wie zuvor rechte, nunmehr spitze Winkel mit den Begrenzungswinkeln bilden und im übrigen sogar ihre ebene Beschaffenheit beibehalten.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß Mügge beifügt: »Übrigens wurden Sprünge, welche gestatten würden, die ganze Bewegung als bloße vielfache Knickung aufzufassen, auch unter dem Mikroskop nicht beobachtet«.

Allerdings findet wohl bei solchen Versuchen nicht immer lediglich ein Gleiten nach Gleitflächen statt, denn sonst müßte sich nach der Deformation die Spaltbarkeit ungestört erweisen, d. h. die Spaltungsrichtung verliefe auch in den deformierten Teilen noch immer parallel den ursprünglichen Würfelflächen. Reusch selbst beobachtete aber bereits experimentell eine Störung der Spaltbarkeit, und spätere Beobachtungen, z. B. bei dem analog spaltenden Bleiglanz, haben dies bestätigt, die Spaltungsebenen werden mehr oder minder ebenfalls deformiert.

Von besonderem Interesse sind die Beobachtungen Mügges bei Eiskristallen.

Schon ältere Beobachtungen von Matthews, Bianconi, Reusch (1864—1867), Bottomley (1872), Pfaff (1875), Hagenbach (Verh. d. naturf. Ges. z. Basel, VII, p. 11, 1882) u. a. hatten gezeigt, daß eine bleibende Biegung von Eisstäben möglich ist, und Hagenbach hat namentlich noch durch optische Prüfung nachgewiesen, daß der benutzte Eisstab wirklich ein einheitlicher homogener Kristall war, so daß es sich also nicht etwa um gegenseitige Verschiebung der Teile eines Aggregates von Eiskristallen handeln kann.

K. R. Koch[1] setzte einen Eiszylinder von 1 cm Radius einem konstanten Druck von 5 kg für den qcm aus und fand eine stündliche Abnahme der Höhe bei $-5,7^{\circ}$ von 0,0009 mm, bei $-2,5^{\circ}$ von 0,017 mm und bei $-0,9^{\circ}$ von 0,126 mm.

Main[2] bestimmte die Streckung von Eisstäben und fand, ebenso wie Koch, rasche Zunahme der Plastizität mit steigender Temperatur.

Die Abhängigkeit der Plastizität der Eiskristalle von der Orientierung beobachtete zuerst Mc. Connel[3]. Seinen Beobachtungen zufolge verhalten sich Eisstäbchen bei Deformation so, als beständen sie aus sehr vielen, höchst dünnen, nicht ausdehnbaren, aber vollkommen biegsamen Lagen parallel der basischen Endfläche, etwa wie Papier, zwischen dessen einzelnen Blättern sich eine klebrige Flüssigkeit befindet, so daß sie nur schwierig aufeinander gleiten können. Mügges Untersuchungen bestätigten dies. Um Translation ohne Biegung zu bewirken, wurden etwa 1 cm dicke Stäbe von quadratischem Querschnitt, parallel der optischen Achse geschnitten und in der Mitte mit etwa 5 kg belastet, nachdem die Schneiden auf 2 bis 0,5 cm einander genähert waren. Es zeigte sich, daß zwischen den Schneiden ein Stück des Eises etwa

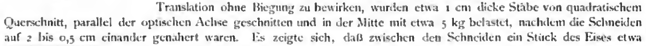


Fig. 11, 12.

[1] Koch, Sitzgsber. d. naturf. Ges. zu Freiburg 1885.

[2] Main, Proc. Roy. Soc. 42, p. 329, 1887.

[3] Mc. Connel, Proc. Roy. Soc. 48, p. 259, 1890; auch Zeitschr. f. Kryst. 20, 515, 1892 und 22, p. 302, 1893, Mc. Connel u. Kidd, Beibl. 13, p. 356, 1889 und 15, p. 258, 1891.

von der Breite der Gewichtsschnur nach und nach aus dem Stab herausgedrängt wurde. Fig. 11 gibt den Längsschnitt eines etwa 2 Stunden belasteten Stabes, Fig. 12 den eines andern kurz vor der völligen Trennung. Die herausgedrängten Teile sind öfter ihrem ganzen Umfange nach parallel zur Basis fein gestreift; sie verhalten sich optisch ganz wie der Hauptteil, d. h. die Elastizitätsachse c liegt überall parallel der Anfangsrichtung; von optischen Anomalien durch Spannung, und von Sprüngen ist nichts zu sehen, die Stäbe bleiben völlig klar[1].

Andere Substanzen, bei welchen Mügge Translationen beobachtete, sind: Anhydrit, Antimonglanz, Wismutglanz, Auripigment, Cyanit, Glimmer, Augit, Bronzit, Gold, Silber, Kupfer usw.[2].

6. Künstliche Zwillingsbildung.

Verwandt mit den Erscheinungen der Translation ist die ebenfalls von Reusch (1867) entdeckte Erscheinung der künstlichen Zwillingsbildung durch Druck[3].

Die Versuche von Reusch, an welche sich spätere Versuche von G. Rose, Baumhauer u. a. anschließen, beziehen sich auf die Deformation von Kalkspat, bei welchem bereits Pfaff (1859) eigentümliche Änderungen der optischen Eigenschaften konstatiert hatte. Werden an ein Spaltungsrhomboeder von Kalkspat, wie Fig. 14 im Durchschnitt zeigt, zwei Flächen entlang der punktierten Linien bei d und b angeschliffen und der Kristall in der Richtung der Pfeile auf diese Flächen gepreßt, so entstehen bald die ganze Masse durchsetzende Zwillingslamellen (nach $-\frac{1}{2}R'$), wie deren eine in Fig. 15 dargestellt ist.

Eine Kristallkugel würde dabei die in Fig. 13 gezeichnete Form annehmen.

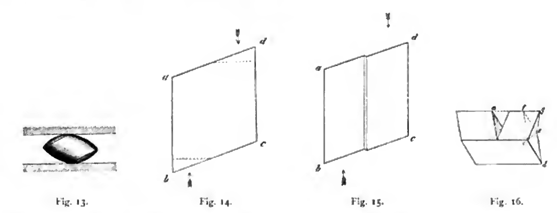


Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

Baumhauer führt den Versuch derart aus, daß er ein kleines prismatisches Spaltungsstück mit der stumpfen Kante auf eine Unterlage legt und nun in die obere Kante bei a, Fig. 16, die Schneide eines Messers eindrückt. Der rechte obere Teil des Kristalls verschiebt sich dann, wie die Figur zeigt, so daß die Ecke $fgee$ über die frühere Endfläche hervortritt.

Deformierte Teile lassen sich leicht in die ursprüngliche Stellung zurückschieben. Zuweilen läßt sich auch die umgelagerte Partie längs der Zwillingsebene, welche Gleitfläche ist, fortschieben.

Nach Untersuchungen von Vernadsky[4] ist ein Kilogramm Belastung erforderlich, um 0,4377 cmm der Calcitsubstanz gleiten zu lassen[5].

Sehr eingehende Versuche hat auch Brezina[6] (1880) ausgeführt mit dem überraschenden Resultat, daß nicht, wie man etwa hätte denken können, die durch die Umlagerung entstandenen Flächen unvollkommen eben, rauh oder mehr oder weniger stark gekrümmt seien, sondern daß sie vollkommen ebenso großen Grad der Flächen-

[1] O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 2, p. 211, 1895; Gött. Nachr. 1895. Vgl. ferner Russel, Beibl. 21, p. 933, 1897; Hess, Ann. d. Phys. 8. p. 405, 1902.

[2] Siehe O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1, p. 71, 106, 1898; II, p. 55, 1899; Zeitschr. f. Kryst. 31, p. 605, 1899; v. Vernadsky, Zeitschr. f. Kryst. 31, p. 519, 1899; Ewing und Rosenhain, Proc. Roy. Soc. Lond. 65, p. 172, 1899; Beibl. 23, p. 747, 1899.

[3] Bisher wurde solche beobachtet bei: Kalkspat, Eisenglanz, Korund, Antimon, Wismut, Anhydrit, Diopsid, Graphit, Molybdänglanz, Eisen und Succinamid.

[4] Vernadsky, Zeitschr. f. Kryst. 31, p. 519, 1899.

[5] Eingehende Messungen siehe bei Voigt, Gött. Nachr. 1889, p. 483 u. 1898 p. 146.

[6] A. Brezina, Zeitschr. f. Kryst. 4, p. 518, 1880.

spiegelung zeigen, wie die ursprünglichen Flächen. Flächen, die vorher das feine Fadenkreuz des Fernrohres (aus Spinnefäden) deutlich reflektierten, gaben auch nach der Umlagerung durchaus reine Bilder von genau derselben Beschaffenheit wie vorher. Häufig entsteht während der Umlagerung eine der Flächen des stumpfen Rhomboeders $-\frac{1}{2}R$, welche die Stellung des hexagonalen Prismas $\infty P2$ annimmt und in beiden Fällen die Kante zweier Rhomboederflächen, vorher die stumpfe, nachher die scharfe gerade abstumpft.

Nach Liebisch (1887) haben alle sicher beobachteten Fälle künstlicher Zwillingsbildung das miteinander gemein, daß die Zwillingsebene auf einer kristallographischen Symmetrieebene senkrecht steht und gleichzeitig einer Symmetrieebene parallel läuft, eine Eigenschaft, die gestattet, die Natur der stattfindenden Deformationen vollständig zu bestimmen. Bereits O. Mügge (1886) hatte versucht, diese Deformationen näher zu charakterisieren, und glaubte dies dadurch ermöglichen zu können, daß er diejenige »Grundform« oder »Grundzone« aufsuchte, deren Indices durch die Deformation nicht geändert wurden, ein Verfahren, welches aber nicht zu einem klaren Ergebnisse führte, da, wie Liebisch bemerkt, zwei durchaus verschiedene Arten von Flächenrichtungen, jene, in denen keine Verzerrung stattfindet, und andere, in denen die Deformation eine Verzerrung bewirkt, in der Grundform und der Grundzone vereinigt blieben.

Nach Liebisch ist charakteristisch für diese Deformationen, daß »zwei und nur zwei Scharen paralleler Ebenen existieren, welche von Verzerrungen frei bleiben«, und daß außerdem zwei ausgezeichnete Zonen existieren, von der Beschaffenheit, daß jede ihrer Flächen durch die Deformation in eine gleichberechtigte Fläche übergeführt wird, nämlich in eine Fläche derselben einfachen Kristallform, der sie im ursprünglichen Zustande des Kristalls angehörte. »Diese Zonen sind bestimmt durch jene beiden Ebenen und die zu ihnen senkrechte Symmetrieebene; alle übrigen Kristallflächen ändern infolge der Deformation ihre kristallographische Bedeutung.«

Denkt man sich in dem Kristall vor der Deformation eine Kugel konstruiert, so geht diese durch die Deformation in ein Ellipsoid über. Die beiden Kreisschnitte dieses Ellipsoids sind die Ebenen, in welchen keine Verzerrung erfolgt. Eine derselben ist die Gleitfläche, längs welcher sich die Teilchen während der Deformation verschieben. Die Schnittlinie der beiden Kreisschnitte ist die mittlere Achse des Ellipsoids, die anderen beiden Achsen halbieren die Winkel zwischen den Kreisschnitten. Speziell für Diopsid ist die eine Kreisschnittebene, welche zugleich Gleitfläche ist, $c = (001)$, die andere $a = (100)$. Die beiden ausgezeichneten Zonen sind die der Klinoachse und die der Vertikalachse. Die Klinodomen und vertikalen Prismen behalten also ihre Symbole.

Bei Kalkspat sind die Kreisschnitte $(01\bar{1}2)$ und $(0\bar{1}\bar{1}1)$, davon die erstere Gleitfläche. Das Spaltungsrhomboeder ist die einzige einfache Kristallform, welche durch die Deformation keine Änderung der kristallographischen Bedeutung ihrer Flächen erfährt. Auch die Flächen von $-\frac{1}{2}R$, $\infty P2$, $-2R$ und $0R$ werden wieder in Flächen dieser Formen übergeführt.

Beim Eisenglanz ist Gleitfläche $(01\bar{1}1)$, zweiter Kreisschnitt $(0\bar{1}\bar{1}2)$. Im übrigen gilt das nämliche wie bei Kalkspat.

G. Tschermak[1] äußerte die Ansicht, die Deformation sei von einer Drehung der kleinsten Teile begleitet. Liebisch[2] glaubte im Gegenteil, es trete nur eine »einfache Schiebung«[3] ein, deren Richtung gegeben ist durch die Schnittgerade der Gleitfläche und der zu ihr senkrechten Symmetrieebene, der Ebene der Schiebung.

Ein sicheres Urteil hierüber gestattet die optische Untersuchung, sowie das Verhalten der Kristalle beim Weiterwachsen nach der Deformation. Derartige Versuche sind von O. Mügge[4] bei Chlorbaryum und Brombaryum ausgeführt worden. Sie ergaben, daß tatsächlich eine Drehung eintritt. Die Lage der Schwingungsrichtungen war entsprechend geändert, und beim Fortwachsen verloren sich die ungewöhnlichen Flächen sehr rasch, und die Kristalle ergänzten sich zu solchen vom Habitus der natürlichen Zwillinge.

Beim Chlorbaryum gelingt es leicht, durch wiegende Bewegung eines gewölbten Glases auf einem Kristall denselben Kristallteil mehrmals hin- und herklappen zu lassen, ja sogar die auftretenden Spalten wieder zum Schließen zu bringen. Der einspringende Winkel zwischen den beiden Hälften des Zwillings ist allerdings sehr stumpf, so daß man früher die Existenz dieser sehr häufig bei normal gewachsenen Kristallen sich findenden Zwillingslamellen ganz übersehen hat.

Mügge[5] beobachtete ferner, daß man vom Chlorbaryum auch durch einseitige Erhitzung künstliche Zwillinge hervorbringen kann, z. B. indem man einen Kristall mit einem glühenden Platindraht betupft, wobei zwischen gekreuzten Nikols zahlreiche Zwillingslamellen aufblitzen, welche bei Entfernung des Drahtes meist wieder verschwinden. Bei gleichmäßiger Erhitzung treten keine Zwillingslamellen auf.

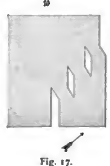
[1] G. Tschermak, Tscherm. mikr. petr. Mitt. 2, p. 519, 1880.
[2] Liebisch, Physikalische Krystallographie, p. 19, 1891.
[3] Nach der Bezeichnungsweise von Thomson und Tait, Theoretische Physik, Braunschweig, I, p. 118, 1871.
[4] O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1, p. 131, 1888, 1, p. 143, 1889.
[5] O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1, p. 137, 1888.

Ähnliches hat auch schon Reusch (1867) bei Kalkspat gefunden. Er schreibt: »Einmal habe ich beobachtet, daß ein Durchgang, der eben anfing sichtbar zu werden, beim Nachlassen der Presse spurlos wieder verschwand,« und später[1]: »Wenn ein dickeres Stück Kalkspat durch Druck, Stoß oder sonstige Mißhandlung eine Anregung zur Umstellung seiner Moleküle erhalten hat, so kann es sich treffen, daß eine hierdurch entstandene Zwischenlamelle stetig in eine Lamelle mit unvollständig umgelegten Molekülen übergeht und mit unregelmäßiger Begrenzung im Innern des Kristalls verläuft.«

Nach Voigt[2] erfolgt bei Kalkspat Gleitung, wenn die Drehung der verschobenen Teile gegen die unverschobenen etwa eine Bogenminute ausmacht. Zwischen den beiden stabilen Gleichgewichtslagen befinden sich also lauter labile Lagen.

Reusch erhielt Deformation nach Gleitflächen auch beim Eindrücken eines stumpf konisch zugespitzten Stahlstempels (Körners) durch einen schwachen Hammerschlag. Auch bei den hierbei entstehenden sog. »Schlagfiguren« zeigte sich die Erscheinung, daß unter Umständen, wenn die Kraft nur gering war, die Deformation von selbst wieder rückgängig wird, die Schlagfigur mit der Zeit verschwindet.

Eine andere, ebenfalls zuerst von Reusch aufgefundene Eigentümlichkeit der künstlichen Zwillingsbildung ist die, daß hierdurch röhrenförmige Hohlräume in Kristallen entstehen können. Fig. 17 zeigt einen derartigen von mir selbst bei Succinamid beobachteten Fall, der wohl keiner weiteren Erklärung bedarf.


Fig. 17.

Die Translation längs Gleitflächen und die künstliche Zwillingsbildung durch Druck sind Fälle plastischer Deformationen von Kristallen, bei welchen der Zusammenhang der Masse sicher nicht aufgehoben wird. Sie stehen aber auch nicht im Widerspruch zu der oben dargelegten Folgerung aus der Raumgittertheorie, nach welcher plastische Veränderung von Kristallen unmöglich sein soll, weil in beiden Fällen das Raumgitter durch die Deformation nicht geändert wird, somit auch keine Änderung der physikalischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Durch derartige plastische Umgestaltung ohne Änderung der Struktur ließen sich auch Trescas Versuche, sowie die Gletscherbewegung deuten, so daß aus diesen Erscheinungen direkt kein Schluß auf wahres Fließen fester Körper, auf eine mit Strukturänderung verbundene Plastizität von Kristallen gezogen werden kann, zumal da auch Transkristallisation und Homöotropie dabei in Betracht kommen.

7. Transkristallisation.

Sowohl Translation wie künstliche Zwillingsbildung weisen deutlich darauf hin, daß molekulare Richtkräfte in Kristallen tätig sind, d. h. Kräfte, welche die einzelnen Kristallmoleküle so zu drehen suchen, daß ihre kristallographische Orientierung identisch oder eine den Zwillingsgesetzen entsprechende wird.

Auf eine andere Erscheinung, welche ebenfalls als Wirkung derselben Kräfte zu betrachten sein dürfte, wurde Hagenbach bei seinen Studien über die Kernstruktur des Gletschereises aufmerksam. Er spricht sich darüber in folgender Weise aus[3]: »D'une manière générale on observe aussi que, dans une glace cristalline, qui est à zéro ou un peu au dessous de zéro, le grain augmente peu à peu de volume, parce qu'il se produit, à cause des forces, qui dirigent les molécules, une transcristallisation, qui fait passer les molécules des petits cristaux dans les plus grands[4]«.

Als Grund dieser Transkristallisation betrachtet Hagenbach das fortwährende Zerbrechen und Wiederzusammenwachsen der Eiskristalle bei der Deformation des Gletschereises, insofern dasselbe je nach der gegenseitigen Orientierung der Fragmente mit verschiedener Leichtigkeit stattfindet[5]. In der Tat gelang es Hagenbach,

---

[1] Reusch, Pogg. Ann., 147, p. 311, 1872.

[2] Voigt, Gött. Nachr. 1898, p. 146.

[3] Hagenbach, Congrès International de Physique, Paris II, p. 413, 1900.

[4] Vgl. auch Hagenbach, Verh. d. nat. Ges. Basel, 8, p. 821, 1879 (Zeitschr. f. Kryst. 20, 1892) und Emden, Zeitschr. f. Kryst. 25, p. 633, 1895.

[5] Befindet sich Feuchtigkeit zwischen den einzelnen Körnern, so kann das Aufzehren der kleineren Kristalle auch durch geringe Löslichkeitsunterschiede (Schmelzpunktsunterschiede) bedingt sein, da die Oberflächenenergie kleiner Kristalle größer ist (nach Ostwald, Schenck, Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 37, p. 385, 1901) ebenso wie diejenige von kleinen Tropfen. Solche lösen sich aus diesem Grunde in der Nähe von großen auf (bezw. verdampfen), oder mit anderen Worten, kleine Tropfen suchen infolge der Wirkung der Oberflächenspannung zu großen zusammen zu fließen. Diese Vereinigung kann auch unter Vermittlung eines Lösungsmittels (Dampfes) geschehen. Da auch Kristalle eine Oberflächenspannung besitzen, wie namentlich bei den weiter unten zu besprechenden fließenden Kristallen deutlich erkennbar ist, muß für sie das gleiche gelten.

durch Versuche nachzuweisen, daß zwei Eiskristalle, wenn man sie miteinander in innige Berührung bringt, mit Leichtigkeit zu einem einzigen homogenen Kristall zusammenschweißen, falls sie genau parallel sind, d. h. nicht nur Haupt-, sondern auch Nebenachsen parallel gerichtet sind, daß dagegen, falls das Zusammenfrieren in anderer Stellung eintritt, die Verbindung weit weniger innig ist und mechanisch, d. h. etwa durch Eintreiben eines Keiles oder Zerschlagen wieder gelöst werden kann, während im ersten Falle sich der zusammengesetzte Kristall als durchaus einheitlicher verhält.

Vielleicht machte sich diese Transkristallisation auch bei den Versuchen von Spring geltend, insofern die Gelegenheit zur Verschweißung gleich orientierter Partikelchen durch Bewegung der Masse gefördert werden muß.

In der Tat hat Spring einen derartigen Einfluß der Bewegung wahrgenommen, ohne ihn erklären zu können. Er äußert sich darüber[1]: »Die einfache Berührung zweier fester Teilchen genügt nicht immer, um ihre Verbindung zu bewerkstelligen; aber das Ergebnis ist besser, wenn die Wirkung des Druckes von einer Art Kneten begleitet ist, herrührend von dem ungenügenden inneren Widerstande der festen Stoffteilchen ...« und am anderen Orte[2]: »Les sels des métaux lourds n'ont donné un résultat parfait qu'à la surface, là où la matière avait glissé le long de la paroi du cylindre. Il s'était formé, dans cette région, une croûte transparente vitreuse, rappelant tout à fait les surfaces de glissement, que l'on rencontre dans les roches anciennes soulevées; le centre était aggloméré, mais il était resté grenu et plus au moins friable ...«

8. Weiche Kristalle.

Die besprochenen Entdeckungen Reuschs ließen die Plastizität fester kristallisierter Körper, wie sie sich in der Gletscherbewegung kundgibt, in neuem Lichte erscheinen. Translation und Zwillingsbildung durch Druck ermöglichen offenbar plastische Deformationen fester Massen, ohne daß dabei eine Änderung der Molekularanordnung eintritt, somit auch ohne jene durchgreifende Änderung der physikalischen Eigenschaften, wie sie die Raumgittertheorie des Polymorphismus und Amorphismus notwendig für eigentliches Fließen der Masse annehmen muß, d. h. für plastische Änderungen, bei welchen sich die kleinsten Teile dem Verlauf der hydrodynamischen Strömungslinien entsprechend wenden und drehen wie bei Wirbelbewegung in Flüssigkeiten.

Berücksichtigt man noch Hagenbachs Entdeckung der Transkristallisation, so kann man wohl verstehen, daß eine kristallinische Masse, wie bei den Versuchen Trescas und bei der Gletscherbewegung, scheinbar fließen kann, indem die Trümmer nicht unendlich klein werden, weil sie durch Anschweißen parallel gestellter Fragmente fortwährend auch wieder wachsen und zwar so, daß Struktur und somit Eigenschaften ungeändert bleiben.

Man könnte also hiernach sagen: »Wahre Plastizität der Kristalle ist aus den angegebenen theoretischen Gründen unmöglich und bisher in keinem Falle experimentell nachgewiesen. Selbst die Gletscherbewegung und die Versuche Trescas beweisen nicht, daß eine Änderung der Kristallstruktur durch Einwirkung mechanischer Kräfte möglich ist«.

Zu dem Ergebnis, daß dennoch wahre Plastizität der Kristalle existieren müsse, führte mich zuerst eine zufällige Beobachtung bei Gips.

Als Student war ich nämlich im Jahre 1872 gelegentlich der Teilnahme an Groths mineralogischen Übungen, auf die leichte Biegsamkeit von Gipskristallen aufmerksam geworden. Damals waren von obigen Tatsachen nur wenige bekannt, und sie hatten so wenig Beachtung gefunden, daß man selbst die Plastizität des Eises noch allgemein einzig als Wirkung der Regelation betrachtete. Die populären Vorlesungen von Tyndall und Helmholtz hatten wesentlich dazu beigetragen, diese Ansicht als die allein richtige aufzufassen.

Von Regelation konnte nun aber beim Biegen von Gips keine Rede sein, ebenso wenig von Zertrümmerung und Wiederverschweißung der Fragmente, da sich die gebogenen Stücke als vollkommen durchsichtig und klar erwiesen.

Eine weitere Beobachtung ähnlicher Art machte ich bei Untersuchung der Modifikationen des salpetersauren Ammoniaks, wobei sich ergab, daß bleibende Biegung eines Kristalls mit entsprechender Änderung seiner optischen Struktur und der Fähigkeit zu wachsen möglich ist, und zwar ohne Auftreten von Rissen oder jener Trübung, welche eine innere Zertrümmerung anzuzeigen pflegt.

Bezüglich der über 32° beständigen rhombischen Kristalle heißt es in meiner ersten Arbeit[3]: »Letztere besitzen die merkwürdige Eigenschaft, daß sie sich ähnlich wie ein Faden weichen Harzes in alle möglichen Formen bringen

[1] W. Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, p. 65, 1894.
[2] W. Spring, Congrès International de Physique I, p. 414 1900.
[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, p. 110, 1877.

lassen, sobald nur die Deformation hinreichend langsam geschieht. Trotz dieser Biegsamkeit sind aber die Kristalle, ganz ebenso wie ein Harzfaden, sehr spröde, und sobald durch einen raschen Druck oder Stoß ein kleiner Riß entsteht, setzt er sich sofort durch die ganze Masse hindurch fort, und der Kristall zerspringt«.

Weitere Beobachtungen[1] über das Kristallwachstum von gelbem Phosphor, Wachs, Paraffin, Kampfer, Dreifachchlorkohlenstoff usw. stellten außer Frage, daß Kristalle ganz außerordentlich bildsam und weich sein können, so daß eigentlich der Annahme, sie könnten auch geradezu flüssig sein, nichts im Wege gestanden wäre. Hierzu gelangte ich aber zunächst nicht, denn es fehlte der nötige äußere Anlaß.

9. Homöotropie.

Manche Gesteine (z. B. Gneiß) zeigen eine eigentümliche Schieferstruktur, welche dadurch zustande kam, daß feine kristallinische Blättchen (Glimmerblättchen) bei Deformation der Masse im weichen Zustande aus einfachen mechanischen Gründen sich parallel richteten[2].

Jeden Petrographen ist ferner die sog. Fluidalstruktur mancher Gesteine bekannt, welche durch Parallelrichtung mikroskopisch kleiner nadelförmiger Kriställchen beim Fließen der noch weichen Gesteinsmasse bedingt wurde.

Würde man einen Haufen langer Drahtstifte zwischen zwei Brettern, von welchen das eine in derselben Richtung hin- und hergeschoben wird, hin- und herwälzen, so würden die Stifte bald alle parallele Stellung annehmen.

Sollte eine ähnliche Struktur nicht auch bei Deformation von Kristallen zu beobachten sein, da wohl anzunehmen ist, daß die Moleküle nicht kugelförmig, sondern nach einer oder zwei Richtungen besonders stark ausgedehnt sind? Das ist in der Tat der Fall und kann leicht unter dem Mikroskop beobachtet werden bei solchen Kristallen, die genügend weich sind, um durch Verschieben des Deckglases deformiert werden zu können und die innere Struktur durch die Lage der Auslöschungsrichtungen beurteilen lassen[3]. Besonders geeignet ist z. B. ölsaures Ammoniak in der im Handel zu erhaltenden Modifikation. Man kann sich diese selbst herstellen, wenn man in Ammoniak (Salmiakgeist) so viel Ölsäure einrührt, bis der Ammoniakgeruch eben verschwindet. Die entstehende Masse hat die Konsistenz von weichem Wachs und wächst auf einem Objektträger mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Alkohol verrieben und erhitzt beim Erkalten in unvollkommen begrenzten Kristallen weiter, wie sie in den Figuren 1 und 2 der Tafel 1 nach bei gekreuzten Nikols aufgenommenen Photographien dargestellt sind.

Daß diese Gebilde, trotz der Unvollkommenheit der Begrenzung, normale Kristalle sind, folgt nicht nur aus ihrem Vermögen zu wachsen, sondern auch aus der einheitlichen Auslöschung in der Dunkelstellung. Erwärmt man die Lösung etwas, so daß teilweise wieder Auflösung erfolgt, so entstehen elliptische Ätzfiguren, wie sie Fig. 3 zeigt. Schließen sich die Kristalle beim Wachsen dicht zusammen, so sieht man zwischen gekreuzten Nikols, ganz wie bei gewöhnlichen Kristallen, polygonale helle und dunkle, je nach der Dicke in verschiedener Interferenzfarbe leuchtende Felder (Fig. 6), in welchen jede Andeutung der gerundeten Formen verschwunden ist. Verschiebt man nun das an den Rändern aufgebogene (flach uhrglasförmige) Deckglas unter Druck auf dem Objektträger, so werden die Kristalle deformiert und lassen dabei bei Anwendung gekreuzter Nikols sehr schön den Einfluß dieser Deformation auf die Struktur erkennen. Fig. 2 Taf. II zeigt den Anblick der Kristallmasse nach nur einmaliger Verschiebung des Deckglases und läßt bereits deutlich die Ausbildung einer Faserstruktur erkennen, indem die durch die rollende Bewegung gleichgerichteten Teilchen zu längeren Bündeln verschweißen. Durch wiederholtes Hin- und Herschieben kann man nach diesem Prinzip bewirken, daß ausgedehntere Flächen einheitliche Auslöschung zeigen.

Die Polarisationsfarben verschwinden nicht, wie lange man auch das Hin- und Herschieben des Deckglases fortsetzen mag, die Masse verwandelt sich vielmehr, auch wenn man die Verschiebungsrichtung ändert, wenn nur die Teilchen wieder eine Zeitlang in der neuen Richtung hin- und hergewälzt werden, nach und nach abermals in ein einheitlich auslöschendes, nur schwach gestreift erscheinendes Aggregat.

Durch plötzliche Änderung der Verschiebungsrichtung kann man Präparate mit gekreuzten Fasern erhalten, wie ein solches in Taf. II Fig. 5 dargestellt ist.

In gleicher Weise erklärt sich wohl auch die durch Bearbeitung entstehende Faserstruktur bei Metallen,

---

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, p. 110, 459, 480, 482, 1877.

[2] Man kann leicht künstlich solche schiefrige Massen erhalten. Z. B. erhielt solche Daubrée (Experimentalgeologie, p. 313, 1867) durch starke Pressung von Ton, welchem kleine Glimmerblättchen beigemischt waren. Tyndall (Fragmente d. Naturwissensch., Braunschweig 1874, p. 538 preßte weiches Wachs zwischen dicken, zuvor naß gemachten Glasplatten und kühlte es dann in einer Mischung von gestoßenem Eis und Salz. Es ließ sich in Blätter von größter Feinheit spalten, weit besser als Schiefer.

Ähnliche Experimente führte in neuester Zeit W. Spring aus (Sur les conditions dans lesquelles certains corps prennent la texture schisteuse, Soc. géolog. de Belg. 29. p. 49. 1902).

[3] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12, p. 318, 1903.

wenn auch in manchen Fällen, z. B. bei Eisen, sicher eingemengte und beim Walzen oder Schmieden mit ausgestreckte Schlackenteilchen die Ursache sind[1].

Ein mit Rollen versehenes Möbel läßt sich mit Leichtigkeit verschieben, wenn die Rollen alle parallel stehen, schwer dagegen, wenn sie verschiedene Richtung haben. Ähnliches wird für eine kristallinische Masse gelten, wenn die Gleitflächen alle dieselbe Richtung haben, auch wenn die Schiebung nicht in dieser Richtung erfolgt, da alsbald durch die gleiche Drehung sich alle Moleküle der neuen Verschiebungsrichtung anpassen.

Dem Metallarbeiter ist ein derartiger Einfluß der Deformation auf Metalle wohl bekannt. Gegossenes, kristallinisch erstarrtes Messing z. B. ist brüchig, gewalztes dagegen geschmeidig[2].

Bei Wachs macht man häufig dieselbe Erfahrung im gewöhnlichen Leben. Es muß z. B. zur Verwendung zum Kleben zunächst tüchtig geknetet werden. Dabei erwärmt es sich allerdings, aber die Erwärmung allein genügt nicht.

Auch Tammann[3] fand bei seinen Versuchen ähnliches. Er schreibt:

»Die Plastizität (die reziproke innere Reibung) wächst beim Eise und gelben Phosphor sehr schnell mit der deformierenden Kraft und ebenso mit steigender Temperatur, während die Plastizität des kristallisierten Naphtalins und Piperins, sowie die des amorphen Piperins bei gewissen Temperaturen ein deutlich ausgeprägtes Maximum in ihrer Abhängigkeit von der deformierenden Kraft aufweisen[4].«

Bei diesen Erscheinungen ist allerdings auch in Betracht zu ziehen, daß große einheitliche Kristallindividuen stets spröder sind als kristallinische Aggregate, weil in ersteren ein begonnener Sprung sich ungehindert fortsetzen kann, während er bei den Aggregaten bald auf ein neues Individuum mit anders orientierter Spaltrichtung trifft und deshalb im allgemeinen im Fortschreiten gehemmt wird[5].

Das Bestreben der Moleküle, sich parallel zu richten, zeigt sich, wie man beim ölsauren Ammoniak deutlich beobachten kann, nicht nur während der Deformation, sondern auch nach derselben. Wird das Präparat längere Zeit sich selbst überlassen, so geht die feine Faserstruktur, Fig. 2 Taf. II, in eine gröbere über, bei welcher sich nahe gleich gerichtete benachbarte Moleküle vollkommen übereinstimmend gestellt haben, so daß das Präparat nun den Eindruck eines Aggregats nadelförmiger Kristalle macht. Die Figg. 5 Taf. I und 3 Taf. II stellen weitere Beispiele dieser Art dar, alle bei gekreuzten Nikols photographisch aufgenommen. Ich habe vorgeschlagen, diese Erscheinung »spontane Homöotropie« zu nennen, im Gegensatz zur erzwungenen während der Deformation.

10. Trübung durch Deformation.

Wie schon wiederholt hervorgehoben, wird die Klarheit und Durchsichtigkeit von Kristallen durch Deformation im allgemeinen nicht beeinträchtigt. Dies gilt nicht mehr für die künstliche Zwillingsbildung, und alle jene Fälle, in denen sich der ursprünglich einheitliche Kristall in ein Aggregat miteinander verschweißter Individuen verwandelt. Der Grund ist offenbar die Brechung und Reflexion des Lichtes an den Grenzen der einzelnen Individuen, auch wenn diese innig verwachsen und nicht durch eine Luftschicht getrennt sind.

Quarzkristalle, welche aus einem rechts- und linksdrehenden Individuum verwachsen sind, lassen sich allerdings im gewöhnlichen Licht nicht von einem einheitlichen Kristall unterscheiden, aber selbst hier tritt das innere Gefüge (nach Kundt[6]) bei Beobachtung im Schlierenapparat deutlich hervor. Künstliche Zwillingslamellen in Kalkspat kann man schon gut bei gewöhnlicher Beleuchtung erkennen.

Gletschereis, dichter Quarz oder weißer Marmor, welche aus zahlreichen, verschieden orientierten, dicht verwachsenen Individuen bestehen, erscheinen aus diesem Grunde weiß, nur »kantendurchscheinend«, wie die Mineralogie sagt, während gewöhnliches homogenes Eis, Bergkristall und isländischer Doppelspat vollkommen durchsichtig sind.

Helmholtz[7] konnte die Entstehung der Trübung bei plastischer Deformation von Eis deutlich verfolgen. Er sagt darüber: »Ein solcher umgepreßter Block ist unmittelbar nach dem Versuche merklich trüber, als er vorher war, und die Trübung rührt, wie man mit der Lupe erkennen kann, von einer großen Zahl haarfeiner weißlicher

---

[1] Campbell (Beibl. 25, p. 341, 1901) erhielt z. B. eine oberflächliche Kristallstruktur durch Feilen von Zinn.

[2] Schon in Marbach, Phys. Lexikon, 4, p. 1025, 1856 steht: »Die kristallinische Struktur übt einen großen Einfluß auf die Geschmeidigkeit der Metalle aus, je mehr jene ausgebildet ist, desto geringer ist diese«.

[3] Tammann, Ann. d. Phys. 7, p. 224, 1902.

[4] Möglicherweise steht mit dieser durch plastische Deformation nach und nach hervorgebrachten Parallelrichtung der Moleküle auch das eigentümliche Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit fester Schwefelmetalle bei längerem Stromdurchgang in Beziehung.

[5] Vgl. Helmholtz, Vorträge u. Reden, I, p. 221, 1865; O. Lehmann, Molekularphysik I, p. 82, 1888.

[6] Kundt, Wied. Ann. 20, p. 688, 1883.

[7] Helmholtz, Vorträge u. Reden, I, p. 223, 1865.

Linien her, welche das Innere der übrigens klaren Eismasse durchziehen. Diese Linien sind der optische Ausdruck äußerst feiner Spalten, welche sich durch die Masse des Eises hinziehen. ... Diese Spalten sind wahrscheinlich ohne Inhalt und luftleer; denn sie bilden sich auch ebenso aus, wenn man klare, luftfreie Eisstücke in der ganz mit Wasser gefüllten eisernen Form zusammenpreßt, wo gar keine Luft zu den Eisstücken zutreten kann.«

Auch Kick[1], welchem es durch ein später zu besprechendes Verfahren gelang, klare Kristalle von Kalkspat, Steinsalz, Gips usw. zu deformieren, ohne daß Sprünge auftraten, beobachtete, daß sie nach der Deformation nur noch durchscheinend waren. Rinne[2] erhielt bei ähnlichen Versuchen völlig weiße, trübe oder undurchsichtige Gebilde; ebenso schon früher J. Lehmann[3].

Ob schon für denjenigen, der mit optischen Erscheinungen vertraut ist, das Auftreten solcher Trübung bei Aggregaten ganz selbstverständlich ist, erscheint es notwendig, hier ausdrücklich darauf hinzuweisen, da insbesondere Chemiker aus einer auftretenden Trübung stets auf Unreinheit der Substanz zu schließen pflegen. Alle die weiter unten zu besprechenden Substanzen, welche aus fließenden oder flüssigen Kristallen bestehen, erscheinen trüb, insoweit es sich um Aggregate vieler Individuen, nicht einheitliche Massen, handelt. Gerade von Chemikern bin ich oft darauf aufmerksam gemacht worden, daß diese Trübung ein ganz sicherer Beweis sei, daß unreine, breiartige Massen vorliegen, da keine andere Erklärung denkbar sei. Die gleiche Erfahrung hat auch Schenck[4] gemacht.

Insbesondere sieht Tammann[5] in dieser Trübung einen sehr wichtigen Beweis gegen die Existenz flüssiger Kristalle, obschon ich[6] ausdrücklich darauf hingewiesen hatte, daß alle Aggregate anisotroper Partikelchen trüb erscheinen müssen, und die fraglichen Stoffe keine Emulsionen sein können.

Selbstverständlich kann die Trübung bei reinen isotropen Substanzen, bei welchen der Brechungsexponent nicht von der Richtung abhängt, nicht auftreten.

Durch Pressung eines klaren Steinsalzkristalls in einer starken Presse erhielt ich in der Tat dementsprechend eine in der Mitte, wo Luft nicht zutreten konnte, völlig klar durchsichtige Platte.

---

[1] Kick, Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure, 1890, p. 11.
[2] Rinne, N. Jahrb. f. Min. I, 1903.
[3] J. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 2, p. 610, 1886.
[4] Schenck, Ann. d. Phys. 9, p. 1053, 1902.
[5] Tammann, Ann. d. Phys., 8, p. 105, 1902 und ebenso Rotarski, Ber. d. d. chem. Ges. 36, p. 3158, 1903.
[6] O. Lehmann, Wied. Ann. 40, p. 404, 1890 und Ann. d. Phys. 5, p. 237, 1902. Vgl. auch l. c. 8, p. 911, 1902.

II. Teil.

I. Fließende Kristalle.

1. Geschichtliches.

Das erste Beispiel einer kristallinischen Masse, welche so hohe Plastizität zeigt, daß sie früher allgemein, auch von mir selbst, für wirklich flüssig gehalten worden war, fand ich in der regulären Modifikation des Jodsilbers, welche sich aus der gewöhnlichen hexagonalen beim Erhitzen über 146° bildet und bei 450° in die wirklich flüssige übergeht. Diese Modifikation war schon lange bekannt, man hatte sie aber nicht für kristallisiert, sondern für pechartig zähflüssig gehalten und infolge einer Unvollkommenheit des Mikroskops (Beschlagen des Objektivs) war ich anfänglich in denselben Fehler verfallen. In meiner ersten Abhandlung[1] findet sich deshalb das Schmelzen derselben beschrieben unter der Überschrift: »Umwandlung flüssiger Modifikationen in flüssige«. Es wird dort über solche Umwandlungen gesagt: »Die Moleküle der neu entstehenden Modifikation werden sich mit denen der ursprünglichen mischen, derart, daß ihr Mengenverhältnis, wie bei allen Fällen von Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bestimmt ist, nämlich so, daß mit steigender resp. sinkender Temperatur die Menge der neu entstehenden Modifikation auf Kosten der anderen immer mehr und mehr zunimmt, bis schließlich die letztere vollständig verschwunden ist. Der Übergang wird also ein ganz allmählicher sein und sich bei gefärbten Medien kundgeben durch allmähliche Änderung der Farbe. Hierdurch läßt sich derselbe leicht verfolgen bei Jodsilber. Nach den Beobachtungen von Rodwell[2] besitzt diese Verbindung eine zähflüssige und eine leichtflüssige Modifikation. Die erstere hat eine hellgelbrote Farbe, die leichtflüssige eine dunkelbraunrote. Betrachtet man eine dünne Schicht der ersteren bei allmählicher Erwärmung unter dem Mikroskop, so färbt sie sich immer dunkler, erst langsam, dann in der Nähe einer bestimmten Temperatur (450°) sehr rasch, bis die Farbe der leichtflüssigen erreicht ist, so daß es, wäre nicht die Trennungsfläche der beiden Modifikationen eine durchaus unbestimmte und verwaschene, fast den Anschein hat, es sei die rote Modifikation eine feste kristallinische, welche nun an einzelnen Stellen zu schmelzen beginnt[3]. Durch das Spektroskop betrachtet, zeigt sich diese Änderung der Farbe hervorgebracht durch die Verbreiterung eines Absorptionsbandes, welches anfänglich bis hellblau reichte, dann allmählich gegen gelb hin fortschreitet und endlich sich fast plötzlich auch über das Gelb ausdehnt, so daß nur noch ein Streifen Rot übrig bleibt. Beim Abkühlen wiederholen sich selbstverständlich diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Die rasche Umwandlung bei einem bestimmten Punkte erinnert sehr daran, daß hier ein Fall vorliegt, welcher einen gewissen Übergang bildet zur Umwandlung fester Körper in flüssige und umgekehrt, da ja auch die zähflüssige Modifikation nicht eigentlich mehr Flüssigkeit genannt werden kann, sondern bereits einen recht merklichen Grad von Kohäsion[4] besitzt.«

Bei fortgesetzter Beobachtung ergab sich indes bald, daß die Grenzfläche der beiden Modifikationen keineswegs verwaschen, sondern vollkommen scharf, und die zähflüssige Modifikation nicht amorph, sondern kristallinisch ist. Die betreffende Stelle lautet[5]: »Es möge hier gelegentlich die Berichtigung eines in meiner Arbeit . . . stehenden Irrtums eine Stelle finden. Die dort für sehr zähflüssig gehaltene Modifikation des Jodsilbers ist nämlich regulär

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, p. 120, 1877.

[2] Rodwell, Chem. News 30, p. 288, 31, p. 4, 1874; Chem. Jahresber. 1874, p. 2.

[3] Vgl. auch die Ansichten Frankenheims über die Umwandlung von leichtflüssigem in zähflüssigen Schwefel (J. f. prakt. Chem. 16. p. 6 u. 11, 1839) und Deville, Ann. Chim. Phys. (3) 47, p. 95, 1856.

[4] Sollte heißen Verschiebungselastizität. Damals war noch die Ansicht verbreitet, Flüssigkeiten hätten keine Kohäsion.

[5] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Kryst. 1, p. 492, Anm., 1877. (Vgl. auch Molekularphysik 1, p. 745.)

kristallinisch (Hauptform: Oktaeder) und isomorph mit Chlorsilber. Wie mir scheint, ist die Ursache jener irrigen Beobachtung darin zu suchen, daß sich auf dem durch umgeleitetes Wasser kalt gehaltenen Objektive des Mikroskopes der von der Flamme aufsteigende Wasserdampf kondensierte und die Trennungsfläche der flüssigen und festen Modifikation verschwommen erscheinen ließ«. Könnte man nach dem Vorgange Rodwells die reguläre Modifikation als Flüssigkeit auffassen, so wäre diese Beobachtung die erste, durch welche die Existenz flüssiger Kristalle nachgewiesen wurde[1].

Das ist nun tatsächlich, wie weiter unten gezeigt wird, nicht möglich[2], auch läßt die Art und Weise der Richtigstellung erkennen, daß ich zu jener Zeit noch vollkommen in dem allgemein herrschenden Vorurteil befangen war, kristallisiert und flüssig seien zwei sich gegenseitig ausschließende Eigenschaften, ein kristallisierter Stoff könne unmöglich zugleich eine Flüssigkeit sein; wirkliches Fließen sei unverträglich mit regelmäßiger Molekularstruktur, und zwar deshalb, weil Flüssigkeiten keine Elastizität besitzen, somit keine Kraft vorhanden ist, welche die regelmäßige Anordnung der Moleküle aufrecht erhalten könnte.

Dasselbe läßt sich ersehen aus meiner ersten Abhandlung über fließende Kristalle[3], zu welcher die Untersuchung eines mir von Herrn Fr. Reinitzer zugesandten Präparates, des Cholesterylbenzoats, Anlaß gab. Ebenso wie das hexagonal kristallisierende Jodsilber beim Erhitzen plötzlich in die weiche regulär kristallinische Modifikation übergeht und diese dann bei noch weiterem Erhitzen in die wirklich flüssige, geht auch das feste Cholesterylbenzoat beim Erhitzen plötzlich in eine weich kristallinische über, und bei noch weiterem Erhitzen schmilzt diese. Freilich ist der Ausdruck »schmelzen« hier nicht besonders gut angebracht, weil die weich kristallinische so weich ist, daß sich ihre Konsistenz nur wenig von der des Olivenöles unterscheidet, so daß man versucht sein könnte den Aggregatzustand bereits als flüssig zu bezeichnen, eine Flüssigkeit aber nicht schmelzen kann.

Reinitzer[4] selbst schreibt über diese Substanz: »Eine beim Cholesterylbenzoat auftretende später beschriebene Begleiterscheinung, sowie namentlich die unter dem Mikroskope während des Auftretens der Farbenerscheinung wahrnehmbaren Veränderungen brachten mich auf die Vermutung, daß hier physikalische Isomerie vorliege, und ich ersuchte deshalb Professor O. Lehmann in Aachen, wohl gegenwärtig der beste Kenner dieser Erscheinungen, um nähere Untersuchung des Acetats und Benzoats nach dieser Richtung. Derselbe hatte die Liebenswürdigkeit, die Untersuchung vorzunehmen, und fand in der Tat bei beiden Verbindungen Trimorphismus vor. Das Zustandekommen der Farbenerscheinung konnte jedoch bis jetzt nicht in zufriedenstellender Weise erklärt werden. Nur so viel steht fest, daß dieselbe mit der Ausscheidung und dem Wiederauflösen einer bis jetzt noch völlig rätselhaften Substanz in innigem Zusammenhang steht. Ob diese Substanz durch eine physikalische oder chemische Veränderung entsteht und verschwindet, war bisher unmöglich zu entscheiden. ....«

Brieflich hatte mir Herr Reinitzer bei Übersendung des Präparates im März 1888 folgendes mitgeteilt:

»Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145,5° schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178,5° plötzlich völlig klar. Läßt man sie nun auskühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farbenerscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Farbenerscheinung auf, und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weißen, kristallinischen Masse.

Durch Beobachtung unter dem Mikroskope läßt sich leicht folgendes feststellen. Beim Abkühlen treten zuerst sternförmige, später große strahlig nadlige Aggregate auf; die ersteren bewirken die Trübung. Beim Schmelzen der festen Substanz zur trüben Flüssigkeit wird die Trübung jedoch nicht durch Kristalle, sondern durch eine Flüssigkeit bewirkt, welche in der geschmolzenen Masse ölige Streifen bildet und bei gekreuzten Nikols hell erscheint.«

In dem oben erwähnten Bericht über das Ergebnis meiner Untersuchung findet sich unter Bezugnahme hierauf folgende Erklärung:

»Diese Beobachtungen enthalten in der Tat eine Menge Widersprüche, denn einerseits kann eine Flüssigkeit weder bei Erhöhung der Temperatur zum Schmelzen kommen, noch auch zwischen gekreuzten Nikols Polarisationsfarben zeigen, andernfalls kann eine kristallisierte Substanz nicht völlig flüssig sein. Daß endlich nicht etwa eine breiige Masse von Kristallen und Flüssigkeit vorliegen konnte, folgt aus dem hohen Grade von Reinheit

[1] Nach Ostwald, Quincke, Reigers usw. müßte hier gesagt werden: »Das Jodsilber, eine längst bekannte Substanz, bezeichnete Lehmann mit dem nicht gerade glücklich gewählten Namen ‚weich-plastischer (zähflüssiger) Kristall'«.

[2] Die polyedrischen Umrisse der Kristalle sind ein direkter Beweis, daß der Masse tatsächlich Elastizität zukommt, daß sie somit nicht zu den Flüssigkeiten gerechnet werden kann, welche, eben weil sie keine permanente Elastizität besitzen, unter ähnlichen Umständen durch die Oberflächenspannung zu Tropfen abgerundet werden. Die Flüssigkeiten besitzen wohl temporäre Elastizität, die aber bei Bestimmung der Elastizitätsgrenze nicht in Betracht kommt, ebensowenig wie die Volumenelastizität, die auch den Gasen zukommt.

[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 462, 1889.

[4] Fr. Reinitzer, Über Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, Wien. Sitzgsber. 97, p. 167, 1888.

der untersuchten Substanz, welche in Form völlig klarer, gemessener Kristalle zur Anwendung kam, der Unmöglichkeit chemischer Zersetzung bei der betreffenden Temperatur und auch direkt aus dem Anblick, da es mit Hilfe des Mikroskopes ein Leichtes hätte sein müssen, die Grenzen von Kristallen in der Flüssigkeit, zumal bei der starken Einwirkung ersterer auf das polarisierte Licht, deutlich zu erkennen.«

Weitere Untersuchungen Reinitzers ergaben noch größere Komplikationen, insofern sie zu der Überzeugung führten, die bei der Abkühlung unter 178,5° entstehende Modifikation sei zunächst eine einheitliche, aus Sphärokristallen zusammengesetzte, feste, physikalisch isomere Modifikation, welche beim fortschreitenden Abkühlen sich teilweise wieder verflüssige, indem die Sphärokristalle »vom Umfange her abschmelzen (während der Abkühlung!) und als feste Körper in einer Flüssigkeit schwimmen«.

Trotz aller dieser Widersprüche konnte ich indes bei eigener Untersuchung Herrn Reinitzers Beobachtungen nur bestätigen, das Unmögliche schien hier wirklich möglich zu werden, und bezüglich einer Erklärung war ich zunächst völlig ratlos.

In dem Bericht über das Verhalten des Cholesterylacetats in meiner Molekularphysik (Bd. II, p. 592, 1889) äußerte ich mich in folgender Weise:

»Bezüglich der Natur der farbenerregenden Substanz bin ich nicht der Ansicht, daß dieselbe als physikalisch isomere Modifikation zu betrachten ist, denn ich wüßte keinen Grund anzugeben, weshalb beim Übergang der klaren Schmelze in die ölige Masse der Übergang ein unvollkommener sein sollte, so daß nur ein Teil der Substanz sich umwandeln kann, während der übrige unverändert bleibt. Es scheint mir vielmehr hier eine Art chemischer Zersetzung vorzuliegen, wobei aber die Zersetzungsprodukte, wenigstens bei höherer Temperatur, unbeschränkt mischbar sind, während in der Nähe des Erstarrungspunktes, d. h. der Rückbildungstemperatur, das eine sich zunächst in Kristallen ausscheidet, welche sich aber allmählich wieder teilweise auflösen.

Derartige Fälle der Zunahme zur Löslichkeit bei sinkender Temperatur kommen tatsächlich vor, z. B. bei Glaubersalz. Auch bei Selen hatte ich die Auflösung in der Wärme gebildeter Kristalle beim Erkalten beobachtet[1]. Daß ursprünglich klare Kristalle beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur in einen trüben Brei von Lösung und Kristallen zerfallen und beim Abkühlen sich wieder zurückbilden können, hatte ich ebenfalls oft wahrgenommen[2].

Ist die Substanz kristallinisch, so schloß ich nun weiter aus meinen anderweitigen Beobachtungen, so muß sich durch Beifügen einer geringen Menge eines Lösungsmittels verhindern lassen, daß sich die Kristalle beim Auswachsen dicht aneinander anschließen; es müssen mit Flüssigkeit gefüllte Lücken bleiben, welche gestatten, die Umgrenzungen der einzelnen Individuen deutlich zu sehen und so vielleicht polyedrische Form oder wenigstens die Fähigkeit des Wachstums nachzuweisen. Meine Bemühungen in dieser Richtung waren indes wegen Mangel eines geeigneten Lösungsmittels zunächst ohne Erfolg, bis mir Herr Reinitzer auf Befragen mitteilte, daß es ihm gelungen sei, eine solche Substanz aufzufinden, welche sich leicht von selbst bilde, wenn das Präparat längere Zeit erhitzt werde[3].

In der Tat konnte ich diese Substanz ebenfalls erhalten, wenn das Präparat längere Zeit ohne Deckglas erhitzt wurde, und die sich nun darbietenden Erscheinungen lassen es als völlig zweifellos erscheinen, daß die rätselhafte, dem Temperaturintervall 145° bis 178,5° entsprechende Modifikation wirklich eine feste, kristallisierte, völlig einheitliche, enantiotrope Modifikation ist, mit anderen Worten, daß genau dieselben Verhaltnisse vorliegen wie bei Jodsilber[4], abgesehen davon, daß die fließend kristallinische Modifikation nicht optisch isotrop, sondern doppelbrechend und ihre Elastizität weit geringer ist als die des zähflüssigen Jodsilbers[5].

---

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, p. 118, 1877. (Vgl. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, p. 34 Anm. Hiernach scheint die von mir beobachtete Modifikation des Selens nicht zu den schon bekannten zu gehören.)

[2] Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, p. 102, 1877.

[3] Später fand ich selbst in dem Kolophonium, welches bei der betreffenden Temperatur flüssig ist, ein noch geeigneteres Lösungsmittel.

[4] Auf dieses ist deshalb bereits in der ersten Abhandlung über fließende Kristalle, Zeitschr. f. phys. Chemie, 4, p. 471, 1889 ausdrücklich Bezug genommen.

[5] Der Umstand, daß sich diese überaus weichen Kristalle nur bei Temperaturen bilden und halten, welche zwischen den Temperaturbereichen liegen, in welchen die Substanz unzweifelhaft fest, bezw. flüssig ist, hat zu der irrigen Auffassung Anlaß gegeben, es handle sich hier um einen vierten Aggregatzustand, welcher eine Zwischenstufe zwischen dem festen und flüssigen darstelle. Dieser Irrtum entspringt aus der anderen seit alten Zeiten üblichen, noch immer in allen Lehrbüchern vorgetragenen Anschauung, daß jeder Körper in drei Aggregatzuständen auftreten müsse, nach welcher allerdings eine neue Modifikation, die zwischen dem festen und flüssigen Zustand auftritt, als vierter Aggregatzustand zu bezeichnen wäre. Dabei bleibt aber ganz unberücksichtigt, daß ich früher z. B. beim salpetersauren Ammoniak nachgewiesen habe, daß dasselbe in vier festen kristallinischen Modifikationen auftritt, welche in dem Maße weicher sind als das Temperaturgebiet, innerhalb dessen sie stabil sind, dem Schmelzpunkt näher liegt, daß die Stoffe, welche in flüssigen Kristallen auftreten, sicher in zwei flüssigen Modifikationen existieren usw., daß somit die Zahl der Modifikationen, in welcher eine Substanz auftritt, keineswegs identisch ist mit der Zahl der Aggregatzustände, daß eine Substanz mehrere feste, mehrere flüssige und mehrere gasförmige Modifikationen haben kann, von welchen jede mit steigender Temperatur bei bestimmter Umwandlungstemperatur sich in die nächstfolgende, bei höherer Temperatur stabile umwandelt und bei Abkühlung sich aus dieser zurückbildet.

Außer Cholesterylbenzoat hatte mir **Reinitzer** noch zwei weitere Präparate **Cholesterylacetat** und **Hydrokarotinbenzoat**[1] gesandt, welche sich ähnlich verhalten. Durch Untersuchungen von **Quincke**[2], aus welchen angeblich hervorgehen sollte, daß meine Auffassung der fraglichen Stoffe unzutreffend sei, wurde ich auf sechs weitere hierher gehörige Fälle aufmerksam, die Bildung fließend kristallinischer Modifikationen von ölsaurem **Natron**, **Kali** und **Ammoniak**, sowie ölsaurem **Methyl-**, **Dimethyl-** und **Trimethylamin**. Durch die Freundlichkeit von Prof. **Scholl** in Karlsruhe erhielt ich ferner zwei weitere Präparate mit fließend kristallinischen Modifikationen das **Cholesterylpropionat** und das **Cholesteryloleat** und neuerdings durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Prof. **Vorländer** in Halle a. S. ein ganz besonders interessantes Präparat, den **p-Azoxybenzoesäureäthylester**.

2. Die Beobachtungsmethode.

Zur Beobachtung der im folgenden zu besprechenden Erscheinungen ist ein gewöhnliches Mikroskop, wie man es im Handel erhält, ohne weiteres nicht zu gebrauchen. Man muß imstande sein, die Objekte rasch zu erhitzen und zu kühlen, aber auch eine passend befundene Temperatur längere Zeit konstant zu erhalten, d. h. es sind Heiz- und Kühlvorrichtungen nötig, wie sie bei dem von mir »**Kristallisationsmikroskop**« genannten Mikroskop angebracht sind[3]. Außerdem empfiehlt sich die Anwendung uhrglasförmiger Deckgläser, um die Objekte während der Beobachtung wenden und drehen zu können.

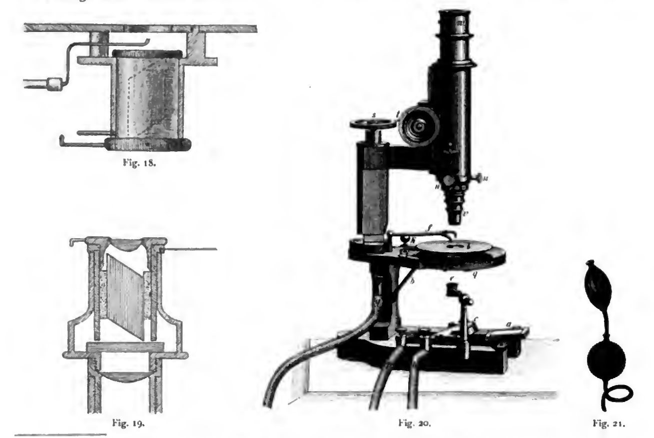


Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21.

[1] Vgl. auch F. **Reinitzer**, Sitzgsber. d. Wien. Akad. **94**, (2) p. 719 und **97**, (1) p. 167, 1888. Wien. Monatsschr. f. Chem. **9**, p. 435, 1888 und O. **Lehmann**, Molekularphysik **2**, p. 592, 1888.

[2] **Quincke**, Wied. Ann. **53**, p. 632, 1894.

[3] O. **Lehmann**, Zeitschr. f. Kryst. **1**, p. 97, 1877; Wied. Ann. **13**, p. 506, 1881; Zeitschr. f. Instrum. **4**, p. 369, 1884, **6**, p. 325, 1886; **10**, p. 202, 1890; **Frick**, Phys. Technik **2**, p. 867, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1895; O. **Lehmann**, Krystallanalyse, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1891. Man kann sich diese Vorrichtungen, ein kleines unter den Objekttisch zu schiebendes Gasflämmchen zum Heizen und ein Blasröhrchen darüber zum Abkühlen mit einfachen Mitteln selbst herstellen. Über einige solche Mittel, sowie ältere und größere Formen des Kristallisationsmikroskops findet man näheres in meiner Molekularphysik I, p. 119 u. ff. Fig. 20 zeigt ein Instrument von der Form, wie es von der Firma **Voigt & Hochgesang** (R. **Brunnée**) in Göttingen, untere Maschstr. 26 geliefert wird. *e* bedeutet den beweglichen, für Licht durch-

R. Fueß[1], welcher ursprünglich die Herstellung des Instruments übernommen und dies öffentlich angekündigt hatte, schreibt darüber: »das Instrument fand jedoch in der demselben gegebenen Form, welche der Verfasser jetzt selbst als »provisorisch zusammengestellt und einfach« bezeichnet, keine Verbreitung . . . Es sei also ausdrücklich hervorgehoben, daß überhaupt kein O. Lehmannsches Mikroskop in der am angegebenen Orte beschriebenen Form von mir hergestellt ist. Was ferner die Konstruktion von Erhitzungsapparaten anbetrifft, so bemerke ich, daß ich bereits vor einigen Jahren für meine kristallographischen Mikroskope Erhitzungsapparate konstruiert habe, welche die Erwärmung des Präparates von niederen Temperaturen an bis zur hellen Rotglut, und zwar zwischen gekreuzten Nikols gestatten. Diese Erhitzungsapparate, welche zum Teil nach einem ganz neuen Prinzip[2], zum Teil in Anlehnung an die Konstruktion meiner älteren Apparate ausgeführt worden sind, werden noch in diesem Monat in der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgeführt werden«[3].

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerke ich, daß diese Fueßschen Apparate für die hier in Frage kommenden Untersuchungen nicht zu gebrauchen sind. Sie sind nach Grundsätzen hergestellt, die ich früher wohl ebenfalls angewendet, aber wieder aufgegeben habe, da sie weder gestatten, die Temperatur genügend rasch und gleichzeitig genügend fein einzustellen, noch auch mit dem Präparat die nötigen Manipulationen während der Erhitzung vorzunehmen.

Darin hat Fueß allerdings recht, daß meine Methode wenig Berücksichtigung gefunden hat. In einem Referat über die Schrift von H. Behrens (Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, Hamburg, Voß, 1895) sieht sich deshalb Ostwald[4] veranlaßt, folgende Bemerkung beizufügen: »Auffällig erscheint dem Referenten, daß der Name Lehmanns, dem auch dies Gebiet eine Unzahl einzelner Beobachtungen verdankt, nicht genannt wird.«

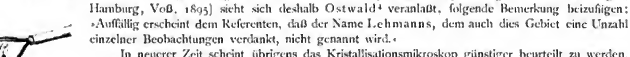


Fig. 22.

In neuerer Zeit scheint übrigens das Kristallisationsmikroskop günstiger beurteilt zu werden. So schreibt Schaum[5]: »Ein vorzügliches Hilfsmittel für derartige Studien besitzen wir in dem Lehmannschen Kristallisationsmikroskop, welches den großen Vorzug besitzt, in einfacher Weise eine Erwärmung und Abkühlung des Präparates zu gestatten. Man ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, imstande, mit Hilfe des Lehmannschen Kristallisationsmikroskops innerhalb kurzer Zeit und unter Anwendung ganz geringer Substanzmengen den Charakter der Isomerie zweier Körper zu erforschen, eine Aufgabe, welche sich auf makroskopischem Wege nur unter großem Zeit- und Materialaufwand lösen läßt. Da das Lehmannsche Mikroskop außerdem zu einer sehr großen Anzahl physikalischer und chemischer Untersuchungen mit Vorteil verwendbar ist (man sehe darüber Lehmanns Molekularphysik und Kristallanalyse), so erweist es sich als ein äußerst nützliches Hilfsmittel für den Chemiker.«

Verfehlt wäre es allerdings, wenn jemand das Instrument dazu verwenden wollte, messende Versuche über Temperaturen auszuführen[6]. Zu solchen Zwecken ist es nicht gebaut und nicht geeignet. Für die Zwecke, denen es dienen soll, sind quantitative Bestimmungen meist auch vollkommen überflüssig. Ich bemerke dies ausdrücklich.

---

lässigen Gasbrenner, welchen ich bei neueren Apparaten durch ein zwei schief gegeneinander brennende Gasflämmchen erzeugendes Gabelrohr (Fig. 22) ersetzt habe. Fig. 20 *f* ist das Blasröhrchen, welches das Präparat durch einen aufgeleiteten Luftstrom von oben abkühlt. *g* und *f* sind Luftzuleitungsschläuche, letzterer dazu bestimmt, dem durch *e* eintretenden Gasstrom so viel Luft beizumischen, daß die Heizflamme nicht leuchtend brennt. Das Licht wird durch den Glassatz *a* polarisiert, trifft dann auf den Spiegel *b* und gelangt von hier auf den Beleuchtungshohlspiegel *c*. Bei neueren Instrumenten kann ein drehbares Nikolsches Prisma unter der Heizflamme angebracht werden (Fig. 18), weil speziell die Untersuchungen bei flüssigen Kristallen erforderlich machen, sowohl den Polarisator wie den Analysator drehen zu können. Bei solchen Versuchen wird auch ein Okular von komplizierterer Form als das gewöhnlich gebrauchte, benutzt, zwischen dessen Linsen ein Nikolsches Prisma und ein verschiebbarer Gipskeil (oder Babinetscher Kompensator) angebracht ist (Fig. 19). Dasselbe kann auch mit einem Mikrospektroskop kombiniert werden. Für gewöhnliche Beobachtungen ist natürlich das einfache Okular *n'* und der nicht drehbare, aber seitlich verschiebbare Analysator *d* vorzuziehen. (Vgl. ferner: O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **4**, p. 369, 1884; **6**, p. 325, 1886; **10**, p. 202, 1890).

[1] R. Fueß, Zeitschr. f. Instrum. **10**, p. 261, 1890.

[2] Vgl. auch C. Klein, Berl. Sitzgsber. **32**, p. 703, 1890.

[3] Die Beschreibung dieser Fueßschen Apparate findet man in C. Leiß, Die optischen Instrumente der Firma R. Fueß, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1899, p. 238—244.

[4] Ostwald, Zeitschr. f. Chem. **18**, p. 691, 1895.

[5] Schaum, Sitzgsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. in Marburg **5**, p. 9, 1898.

[6] Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, p. 106, Anm., 1877.

In vereinzelten Fällen, wobei sich die Benutzung des Mikroskops nicht umgehen ließ (speziell bei den Untersuchungen über die Umwandlungstemperaturen des salpetersauren Ammoniaks) benutzte ich zu genauen Temperaturbestimmungen ein Mikroskop, dessen Objekttisch durch einen primitiven Halter aus Draht ersetzt war, welcher samt dem durch ein dünnes, glänzendes Metallblech ersetzten Beleuchtungsspiegel in ein heizbares Ölbad (mit Öl gefülltes großes Becherglas) eingesenkt wurde, welches ermöglichte Temperaturbestimmungen bis auf 1° genau auszuführen. Ein Übelstand war hierbei das Auftreten von Überkühlungserscheinungen, weshalb ich bei späteren ähnlichen Versuchen einen haarfeinen Platindraht in das Präparat unter das Deckglas einbettete, um mittels eines durchgeleiteten elektrischen Stromes an der beobachteten Stelle, ohne Störung der Temperatur im allgemeinen, eine vorübergehende lokale Erhitzung bewirken zu können.

weil mir öfters die Unmöglichkeit solcher Bestimmungen als ein Mangel des Instrumentes bezeichnet wurde. Ist indes einmal mikroskopisch festgestellt, was vorgeht, so erweist es sich zweckmäßiger, mittels bekannter gewöhnlicher Methoden die Temperaturbestimmung auszuführen.

In zahlreichen Fällen ist die subjektive Beobachtung der Erscheinungen durchaus zureichend. Bei der großen Geschwindigkeit, mit welcher sich manche Präparate z. B. infolge geringfügiger Luftströmungen und infolge des Zusammenfließens der Kristalle ändern, ist aber nicht minder oft die subjektive Beobachtung ganz erfolglos, und als einziges Mittel, einen klaren Einblick in den Verlauf der Erscheinungen zu erhalten, bietet sich die Momentanphotographie dar.

Die gewöhnlichen mikrophotographischen Apparate sind zu den vorliegenden Versuchen ganz unbrauchbar. Der Apparat, dessen ich mich namentlich bei den neueren Versuchen bediente, ist in Fig. 24 dargestellt. Er besteht

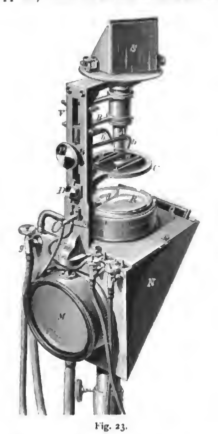


Fig. 23.

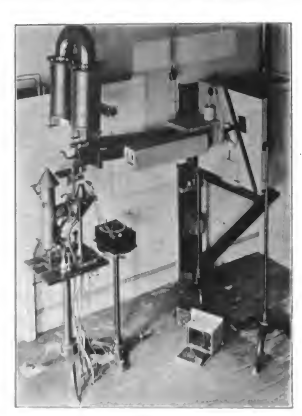


Fig. 24.

aus einem Kristallisationsmikroskop für Projektion, im wesentlichen von derselben Einrichtung wie es von dem Mechaniker E. Feldhausen in Aachen (phys. Institut d. techn. Hochschule) geliefert wird[1] und in Fig. 23 nach einem älteren Exemplar dargestellt ist.

Der wichtigste Teil dieses Mikroskops, das Objektiv, ist ein Zeißsches Objektiv *A* (Fig. 23). Es ist mittels einer Parallelogrammführung, welche derjenigen, die Seibert und Kraft in Wetzlar bei ihren Mikroskopen anwenden, nachgebildet ist, mittels einer Mikrometerschraube *P* innerhalb ziemlich weiter Grenzen verstellbar. Darunter befindet sich der mit zwei Schienen versehene Objekttisch *C*, welcher sich längs der Stativsäule vertikal verschieben und in bestimmter Stellung festklemmen läßt. Unter diesen kann der kleine bewegliche Brenner mit Gas- und Luftzufuhr ganz ähnlich wie bei dem gewöhnlichen Mikroskop untergeschoben werden, und zu beiden Seiten des Objektivs liefern verstellbare Blasrohre, deren Luftzuleitung innerhalb der Stativsäule sich befindet, den abkühlenden Luftstrom. Über dem Objektiv befindet sich, um ein Gelenk drehbar, ein rechtwinkliges Glasprisma mit Stellschraube zum Schiefstellen, und den untersten Teil des Apparates bildet ein von einem verstellbaren kräftigen Stativ getragener dreiseitig prismatischer Trog *N*, welcher mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt wird. Auf die Hypotenusenfläche des

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, p. 369, 1884.

Behälters, also in das Wasser, wird ein Spiegel Q aufgelegt, dessen Silberbelegung durch Blech und starken Firnisüberzug der Einwirkung der Flüssigkeit entzogen ist. Derselbe steht unter 45° gegen die Horizontalebene, reflektiert also das Licht, welches durch eine mit rundem Glasfenster verschlossene Seitenwand M eindringt, vertikal nach oben. Gewöhnliches Wasser ist aus dem Grunde unbrauchbar, weil sich alsbald an der Stelle, an welcher das Licht eintritt, ein dichter Niederschlag von Kalk bildet. Die Deckplatte des Behälters trägt eine verstellbare Sammellinse R von kurzer Brennweite, welche das Licht auf das Präparat konzentriert. An den Behälter sind auch drei Schraubhähnchen angeschraubt, eines g für die Regulierung des abkuhlenden Luftstromes bestimmt, die anderen e, f für Gas- und Luftzufuhr zur Heizflamme.

Bei den neueren Apparaten sind mannigfache Verbesserungen angebracht. Der Behälter N ist mit 2 Ablaßhähnen versehen, außerdem mit einer Kühlschlange, welche von kaltem Wasser durchflossen wird, um die Füllung kalt zu erhalten, und mit einer Blasevorrichtung, welche ermöglicht, Luftblasen, die sich auf M angesetzt haben, zu beseitigen. Der Spiegel Q ist mit einer Justierschraube versehen, um rasch den Gang der Lichtstrahlen ändern zu können, falls der Lichtbogen der Lampe nicht konstant bleiben sollte. Über die Linse R ist eine Schlittenvorrichtung befestigt, welche ermöglicht, dort rasch einen Nikol hinzuschieben oder wegzuschieben oder auch ein kegelförmiges Rohr mit Blende, um unnötige Lichtstrahlen abzuhalten. Ebenso läßt sich über das Objektiv A leicht ein Nikol schieben. Beide Nikols sind mit Handgriffen für Drehung und mit Anschlag versehen. Der Brenner d ist durch einen gabelförmigen Brenner nach Fig. 22 ersetzt. Die Gas und Luft zuführenden Schläuche sind vertreten durch Kanäle, welche in das Metall des Statives eingearbeitet sind. Die Leisten $a\,a$ fehlen und sind ersetzt durch einen kleinen drehbaren Objekttisch mit Abzuglöchern für die Flammengase. Derselbe kann durch Zahnradübersetzung mittels eines seitlich angebrachten Triebes in Umdrehung gesetzt werden, ohne daß man ihn selbst zu berühren braucht. Außer den Blaseröhrchen $b\,b$ ist ein ein drittes dazwischen angebracht, welches sich mit dem Objektiv hebt und senkt und ermöglicht, Kondensationsprodukte von demselben fernzuhalten. Das Objektiv selbst ist durch ein modernes Projektionsobjektiv der Firma Zeißwerk in Jena ersetzt. Das Prisma S (aus rein weißem, stark brechendem Glase hergestellt) ist bei dem Apparate Fig 24 in einen Kasten eingeschlossen, in welchem sich mittels des sichtbaren Handgriffes ein Nikolsches Prisma verschieben läßt. Das Licht gelangt dann auf einen drehbaren weißen Projektionsschirm, welcher in dem sichtbaren flachen quadratischen Kasten enthalten ist. Das dort entstehende Bild kann durch die sich links abzweigende Röhre betrachtet werden. Ehe man die Beobachtung beginnt, wird mittels des rechts sichtbaren Drahtes mit ringförmigem Griff ein Spiegel vorgeschoben, so daß das Licht in das rechts befindliche Rohr reflektiert wird. Dort befindet sich eine Mattscheibe (Bromsilbergelatineplatte) in solchem Abstand, daß auf ihr das Bild scharf erscheint, wenn es auch in der hinter dem Kasten mit der Drehscheibe aufgestellten Kasette scharf erscheinen würde. Nachdem man die scharfe Einstellung vollzogen hat, schiebt man den Spiegel zurück und beobachtet nun an dem Rohre links bis ein besonders zur Aufnahme geeigneter Zustand des Präparates durch Regulierung von Flamme und Gebläse sich eingestellt hat. Da eine sehr feine Regulierung der Flamme erforderlich ist, ist der Hahngriff mit einem langen Zeiger versehen, welcher auf einer Gradeinteilung gleitet. Im geeigneten Momente drückt man nun auf einen Knopf an dem Rohr links, was zur Folge hat, daß sich die Beobachtungsöffnung schließt und die Drehscheibe, ausgelöst durch den sichtbaren elektromagnetischen Mechanismus, $^1/_2$mal umläuft. An einer Stelle besitzt die Scheibe einen Schlitz, so daß also, wenn dieser die Lichtstrahlen passiert, letztere auf die empfindliche Platte in der Kassette gelangen können. Der Schlitz ist durch das vorn an dem Kasten sichtbare Türchen zugänglich und kann je nach der gewünschten Expositionsdauer durch einen engeren oder weiteren ersetzt werden. Weitere Regulierung der Belichtung ist möglich durch Änderung des die Scheibe umdrehenden Gewichtes und Einstellung der Irisblende am Objektiv, sowie der Blende über der Kondensationslinse. Als Lampe dient eine einfache Bogenlampe ohne Reguliermechanismus mit schrägstehenden Kohlen. Der auf besonderem Stativ stehende Abzweigrheostat wird nur zu elektrolytischen Versuchen gebraucht, der über dem Mikroskop hangende große Elektromagnet dann, wenn der Einfluß des Magnetismus auf die Präparate untersucht werden soll. Er wird dann so weit heruntergelassen, daß das Präparat sich mitten zwischen den Polschuhen befindet. Alle (aus Eisen hergestellte) Stative befinden sich auf besonderem, vom Fußboden unabhängigem Fundament aus Zementmauerwerk und sind noch mit Kork- und Kautschukplatten unterlegt, um Erschütterungen des Bodens einflußlos zu machen.

Wie man sieht, sind die Vorrichtungen, deren man zur genauen Untersuchung des Verhaltens fließender Kristalle bedarf, ziemlich komplizierter Natur. Es genügt durchaus nicht, die Präparate unter einem gewöhnlichen Mikroskop oder gar ohne Mikroskop zu beobachten und sich nach dem Gesehenen ohne weiteres Hypothesen über die Beschaffenheit der Körper zu bilden[1].

[1] Auf die Mängel der gewöhnlichen Beobachtungsweise dürften die Einwendungen zurückzuführen sein, die von Quincke (Wied. Ann. 53.

Energische Verwahrung muß ich dagegen einlegen, daß auf Grund solcher oberflächlicher Versuche behauptet wird, die Existenz der flüssigen Kristalle sei nicht bewiesen, und daß in Referaten gesagt wird, dieselbe bilde zur Zeit noch eine offene Streitfrage.

In der Zeitung »Der Tag«, Montag, den 16. Februar 1903 Nr. 78 wird berichtet:

»Man weiß, daß z. B. Leim, Gummi arabicum, Dextrin, Eiweiß, Gelatine, weder als fest, noch als eigentlich flüssig bezeichnet werden können. . . Nach Grahams Ansicht repräsentieren die Kolloide und Kristalloide zwei verschiedene Welten der Materie.

Neuerdings neigt man jedoch der Ansicht zu, daß auch einige der kristallisierenden Körper kurz vor der Festwerdung in einen ganz besonderen Zustand geraten. . . Die Kristallform hat sich vielleicht schon ausgebildet, wenn auch einstweilen noch die winzigen Oktaeder, und wie sie alle heißen mögen, aus Flussigkeit bestehen. Diese flüssigen Kristalle bilden augenblicklich ein wissenschaftliches Streitobjekt, sie werden von dem einen Forscher als Tatsache angesehen, von dem anderen geleugnet.

Man darf nicht annehmen, daß jemals ein Forscher durch den direkten Augenschein einen Einblick in die rätselvollen Grenzzustände zwischen fester und flüssiger Materie gewinnen wird.«

Augenscheinlich hat der Referent niemals eine meiner Arbeiten gelesen. Von der Annahme einer Beziehung zu den Kolloiden und Gallerten ist darin nirgendwo die Rede, und was den Schlußpassus anbelangt, so ist es nicht nur möglich, mittels der beschriebenen Apparate einen Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, sondern dieselben mit solcher Gründlichkeit zu untersuchen, daß derjenige, welchem die erforderliche Zeit zur Verfügung steht, ohne große Schwierigkeiten völlige Aufklärung über alle zur Zeit noch fraglichen Punkte zu erlangen imstande sein dürfte.

3. Definition.

Läßt man einen Öltropfen in spezifisch gleich schwerem, verdünntem Alkohol schweben und deformiert ihn, so nimmt er alsbald wieder vollkommene Kugelgestalt an infolge der Wirkung der Oberflächenspannung.

Bringt man zwei solche Öltropfen in Berührung, so daß sie zusammenfließen, so vereinigen sie sich aus gleicher Ursache zu einer einzigen größeren Kugel.

Wenn jemand in früherer Zeit behauptet hätte, er habe dieselbe Beobachtung bei einem freischwebenden Kristall gemacht, es habe z. B. ein verstümmeltes Oktaeder infolge der Wirkung der Oberflächenspannung wieder ringsum symmetrische, vollkommene Form angenommen, oder es seien zwei kleine Oktaeder zu einem größeren zusammengeflossen, so würde ihm dies wegen der allgemein üblichen Vorstellungen über die Konstitution und die Eigenschaften der Kristalle niemand geglaubt haben.

Schon überhaupt das Vorhandensein einer Oberflächenspannung bei Kristallen wird von manchen Forschern bezweifelt[1], obschon vom Standpunkt der Molekulartheorie, insofern die Oberflächenspannung als Wirkung der Kohäsion aufzufassen ist, ein solcher Zweifel eigentlich nicht gerechtfertigt erscheint. Niemand dachte aber früher daran, daß diese Oberflächenspannung von solcher Größenordnung sein könnte, daß sie imstande wäre, die Elastizität zu überwinden und die regelmäßig polyedrische Gestalt der Kristalle zu beeinträchtigen. Die erste derartige Vermutung findet sich in meinem Buche Molekularphysik (Bd. I S. 366, 1888). Es heißt dort: »Bereits Quincke[2] spricht sich dahin aus, daß auch an der Oberfläche fester Körper eine Oberflächenspannung, ähnlich wie bei Tropfen von Flüssigkeiten, existiere, und vielleicht ist dieselbe noch erheblich größer. Diese Oberflächenspannung hat das Streben, die Form des Kristalles zu einer Kugel abzurunden; es werden alle Ecken und Kanten des Kristalles nach innen gezogen, und zwar um so stärker, je mehr sie zugespitzt oder zugeschärft sind. Wäre die Masse des Kristalles sehr weich, so würde sie den Druckkräften nachgeben; unter gewöhnlichen Umständen ist aber die Verschiebungselastizität ausreichend, diese Wirkung der Oberflächenspannung unmöglich zu machen.«

Wie man sieht, hatten bereits meine oben erwähnten Untersuchungen über sehr weiche Kristalle die Möglich-

---

p. 613. 1894), Tammann (Drudes Ann. 4, p. 524, 1901 u. 8, p. 106, 1902) und Rotarski, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 3158, 1903 gegen die Existenz flüssiger Kristalle gemacht wurden. Ich habe die Überzeugung, daß diese Einwendungen nicht gemacht worden wären, wenn sich die Autoren der beschriebenen von mir angegebenen Untersuchungsmethode (Zeitschrift für Krystall. 1, 97, 1877; Molekularphysik I, p. 119, 1888; Kristallanalyse, Leipzig 1891) bedient hätten. Schon das fremdartige, ungewohnte Aussehen der Struktur solcher Präparate, wie es aus den Tafeln des vorliegenden Werkes zu ersehen ist, und wofür man vergebens Analoga suchen wird in dem Spezialwerk Bütschlis über mikroskopische Strukturen, welches dieser hervorragende Mikroskopiker auf Grund einer außerordentlich reichen Erfahrung verfaßt hat, hätte oberflächliche Erklärungsversuche, wie die genannten, wohl sicher ausgeschlossen.

[1] V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. 29, p. 38, 1890) sagt: »Bei festen Körpern ist noch nicht sicher gestellt, ob eine Oberflächenspannung vorhanden ist«

[2] Quincke, Wied. Ann. 2, p. 145, 1877.

keit der Existenz tropfbarflüssiger Kristalle vorhersehen lassen, und es ist hiernach natürlich, daß ich alsbald, nachdem mir ein Zufall ein Präparat von solcher Beschaffenheit in die Hände gespielt hatte, dessen wahre Natur zu erkennen vermochte, wenn ich auch, wie die Zitate auf S. 26 zeigen, zunächst bemüht war, alle möglichen andern Erklärungsweisen zu prüfen.

Man kann nun zwei Fälle unterscheiden, welche allerdings nur qualitativ verschieden sind:

1) Der Kristall wird durch die Oberflächenspannung nur an den Ecken und Kanten abgerundet oder in ellipsoidische oder cylinderische Form gebracht, doch fließen zwei in Berührung gebrachte Individuen vermöge der Wirkung der Oberflächenspannung zu einem zusammen.

2) Der Kristall ist in freischwebendem Zustande genau kugelförmig und verhält sich ebenso wie ein Flüssigkeitstropfen.

Kristalle der ersten Art nenne ich fließende, die der zweiten Art aus später zu erörternden Gründen flüssige.

Das beste Beispiel der fließenden Kristalle ist, wie schon oben erwähnt, Vorländers p-Azoxybenzoesäureäthylester.

Das Verhalten dieser Substanz entspricht im allgemeinen ganz dem des Jodsilbers. Ähnlich wie bei diesem entsteht bei Erhitzung über einen bestimmten Temperaturpunkt (113,5°) eine sehr weiche enantiotrope Modifikation, die fließend kristallinische, und bei Erhitzung über einen zweiten Temperaturpunkt (120,5°) geht diese in die flüssige über, sie schmilzt. Beim Akühlen erstarrt bei derselben Temperatur die flüssige Modifikation zur fließend kristallinischen (wenn man den Ausdruck »erstarren« auf Bildung einer derart weichen Modifikation anwenden darf), und bei weiterer Abkühlung unter 113,5° verwandelt sich diese in die gewöhnliche feste Modifikation.

Um isolierte Kristalle der fließend kristallinischen Modifikation zu erhalten, muß man ein Lösungsmittel zusetzen. Die verschiedensten Substanzen sind hierzu geeignet. Ich verwende gewöhnlich Kolophonium, weil es sich bequem in leicht zu beurteilender Menge beimischen läßt und nicht verdunstet. Die Menge darf nur äußerst gering sein, da sonst die Erstarrungstemperatur so weit heruntergedrückt wird, daß die gewünschte Modifikation sich überhaupt nicht mehr bilden kann. Es ist zweckmäßig, die Präparate einige Zeit stark (bis zum Verdampfen) zu erhitzen, da sich dabei anscheinend ein Zersetzungsprodukt bildet, welches die allzuleichte Beweglichkeit der Masse, die die Beobachtung stört, hindert.

Bei genügender Menge des Lösungsmittels erscheint die fließend kristallinische Modifikation in recht gut ausgebildeten, zuweilen sehr langen, dünnen, nadelförmigen Kristallen, mit einheitlicher Auslöschung, welche ihrer Form und ihren optischen Eigenschaften nach als Kombination eines tetragonalen Prismas mit der Basis aufzufassen sein dürften. Ihr Brechungsexponent ist beträchtlich größer als der der Lösung, so daß ihre Umrisse auch bei Anwendung von gewöhnlichem Licht außerordentlich klar und deutlich hervortreten, und ihr Verhalten deshalb mit aller Bequemlichkeit verfolgt werden kann. Im polarisierten Licht zeigen sie wohl ausgeprägten Dichroismus; sie erscheinen gelb, wenn die Schwingungsebene des Lichtes zur Längsrichtung parallel ist, farblos, wenn sie dazu senkrecht steht, d. h. die Längsrichtung in die Polarisationsebene fällt.

Die Abweichungen der Form von der kristallographisch korrekten ebenflächigen Begrenzung in der Nähe der Ecken und Kanten sind erheblich; man kann förmlich greifbar wahrnehmen, daß der Kristall gewissermaßen in eine elastisch gespannte Oberflächenhaut eingeschlossen ist, welche ihn zur Kugel zu deformieren sucht, woran er aber durch die widerstehende Kraft der Elastizität gehindert wird (Tafel III, Fig. 7).

In zweiter Reihe eignen sich zur Beobachtung die ölsauren Salze von Ammoniak, Kalium, Natrium, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Cholesterin. Sie verhalten sich alle nahezu übereinstimmend. Am geeignetsten zur Beobachtung ist das Ammoniumoleat, doch ist nicht jede Modifikation desselben brauchbar.

Die richtige wird erhalten, wenn man mit etwas Alkohol verdünnte Ölsäure vorsichtig in Salmiakgeist einrührt, bis die Masse eine sirupartige Konsistenz hat. Von der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt erhielt ich unter der Bezeichnung »ölsaures Ammoniak« bald diese sirupartige Modifikation, bald auch eine feste, welche noch konsistenter ist als die oben S. 21 erwähnte und ebenso wie diese keine fließenden Kristalle bildet.

Die sirupartige Modifikation hat ungefähr die Konsistenz von Honig und läßt sich wie dieser aus der Flasche ausgießen, doch erscheint die Oberfläche nicht glänzend spiegelnd wie bei Honig, sondern rauh, etwa wie bei weichem Mehlteig, und das Innere nicht klar, sondern trüb, aus gleichem Grunde, aus welchem deformierte Kristalle trüb sind (vgl. S. 23).

Bei zu viel Ammoniak entsteht eine schleimige Masse, welche diese Erscheinungen nicht zeigt und zwischen gekreuzten Nikols dunkel bleibt. Bei Anwendung von zuviel Alkohol entsteht eine honigartige, amorphe Masse, welche überhaupt keinen Kristall ausscheidet.

Die Existenz dieser verschiedenen Modifikationen erschwert die Versuche erheblich, doch ist die aus fließenden Kristallen bestehende sirupartige Modifikation anscheinend beliebig lange haltbar und kann, einmal erzeugt, unter

gewöhnlichen Umständen jahrelang unverändert aufbewahrt werden. Bis zur Blasenbildung darf sie indes nicht erhitzt werden, da alsdann anscheinend Abspaltung von Ammoniak eintritt, und somit Ölsäure überschüssig wird.

Um isolierte Kristalle zu erhalten, setzt man der Masse etwas Alkohol oder besser Acetal[1] zu.

Es ist sehr zu empfehlen, das gewöhnliche flache Deckglas durch ein möglichst flaches Uhrglas (Fig. 25) zu ersetzen, welches so aufgelegt wird, daß es die konkave Seite nach oben kehrt.

Ein solches am Rande aufgebogenes Deckglas bietet den großen Vorteil, daß sich die Flüssigkeit an dem Rande kapillar erhebt, und sich so ein dicker Wulst von Flüssigkeit um die zu untersuchende sehr dünne, in der Mitte befindliche Schicht herumlegt, wodurch vor allem das Verdunsten, welches bei der gewöhnlichen Methode sehr störend wirkt, fast völlig unschädlich gemacht wird.



Fig. 25.

Es bietet ferner den Vorteil, daß die Menge der Flüssigkeit nicht genau abgepaßt werden muß, da eben der flüssige Wulst einen sehr großen Überschuß aufzunehmen imstande ist, daß ferner ein an den Rand gebrachtes Flüssigkeitströpfchen sich sofort ganz von selbst vermöge der Kapillarkräfte in die Mitte begibt.

Schließlich gewährt es auch den oft sehr schätzenswerten Vorteil, dadurch, daß man die beiden Zeigefinger auflegt und dasselbe in schaukelnde Bewegung versetzt, die Flüssigkeit zum Strömen und die darin sich bildenden Kristalle deformieren oder in andere Lage bringen zu können.

Man setzt nur so viel Lösungsmittel zu, daß auch beim Erhitzen bis zum Auftreten von Gasblasen noch da und dort Häufchen noch nicht gelöster Substanz übrig bleiben. Beim Abkühlen sieht man dann spitz oktaedrische Kristalle[2] (Taf. II, Fig. 6, 7, 4) auftreten, welche beim Strömen der Flüssigkeit zum Rollen kommen, wie andere Kristalle, und zwischen gekreuzten Nikols je nach ihrer Lage lebhafte Interferenzfarben zeigen oder vollkommen dunkel bleiben, letzteres wenn ihre Längsrichtung einer der Schwingungsebenen der Nikols parallel ist.

Gelingt es, einen solchen Kristall durch Verschieben des Deckglases so zu rollen, daß er auf der Spitze steht, was nur bei sehr dicken Exemplaren mit abgestumpfter Spitze möglich ist, so erkennt man, daß er beim Drehen dunkel bleibt (abgesehen von den Randpartien), somit entweder dem tetragonalen oder hexagonalen System angehören muß.

Die Flächen und Kanten sind stark gerundet, so daß hiernach eine nähere Bestimmung der Form nicht wohl möglich ist. Der Querschnitt erscheint in der Regel nahezu kreisförmig, doch glaube ich, in einzelnen Fällen deutlich beobachtet zu haben, daß er in Wirklichkeit sechseckig ist, daß somit die Kristalle wahrscheinlich als sehr steile hexagonale Pyramiden zu betrachten sind. Zuweilen wurden freilich bei den auf der Basis stehenden Kristallen am Rande vier (nicht sechs) helle Felder beobachtet, was darauf schließen ließe, daß das System das tetragonale ist.

Da der Brechungsexponent der Kristalle nur wenig verschieden ist von dem der Lösung, erscheinen sie in gewöhnlichem Lichte nur blaß und kaum wahrnehmbar. Um sie deutlicher hervortreten zu lassen, empfiehlt sich die Anwendung schräger Beleuchtung oder des Schlierenapparates, auch kann man die Lösung mit blauer Anilinfarbe dunkel färben. Die Kristalle nehmen den Farbstoff nicht auf und erscheinen dann (wenigstens diejenigen, welche den ganzen Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllen) weiß auf blauem Grunde. Die bequemste Methode der Beobachtung ist indes die zwischen gekreuzten Nikols, wobei die Kristalle bei passender Lage und Dicke in glänzenden Polarisationsfarben auf schwarzem Grunde hervortreten.

Beim Erwärmen bilden sich fast kreisrunde Ätzfiguren mit 2 diametral gegenüberliegenden geradlinigen Fortsätzen, welch letztere den elliptischen Ätzfiguren der in Fig. 3 Taf. I dargestellten Modifikation fehlen.

Am schwierigsten zu beobachten sind die fließenden Kristalle von Cholesterylbenzoat, Cholesterylacetat und Cholesterylpropionat, sowie von Hydrocarotinbenzoat. Auch bei dieser Gruppe sind die Erscheinungen, welche die einzelnen Stoffe zeigen, im wesentlichen dieselben. Zur Beobachtung am besten geeignet ist das Cholesterylbenzoat. Als Lösungsmittel zur Erzielung getrennter Kristallindividuen eignet sich ebenfalls Kolophonium. Die Präparate sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und müssen, ebenso wie Jodsilber und p-Azoxybenzoesäureäthylester, zur

[1] Acetal ist das geeignetste Lösungsmittel, die Erscheinungen zeigen sich aber auch mehr oder minder gut bei Verwendung von Benzol, Terpentinöl, Mandelöl und anderen Flüssigkeiten, doch sind die auftretenden Bewegungserscheinungen natürlich in dem zäheren Mandelöl langsamer und die Dimensionen der auftretenden Kriställchen kleiner als bei Verwendung von absolutem Alkohol oder Acetal. Ersterer ist vorzuziehen, wenn das Zusammenfließen der Kristalle sich sehr lebhaft gestalten soll.

[2] Die Photographien Taf. II Fig. 6, 7, 4 sind bei gekreuzten Nikols aufgenommen.

Erzielung der sehr weichen bezw. fließend kristallinischen enantiotropen Modifikation über einen bestimmten Temperaturpunkt erhitzt werden. Bei weiterem Erhitzen geht die fließend kristallinische Modifikation (ebenfalls bei bestimmter Temperatur) in die isotrope Schmelze über, und beim Abkühlen vollziehen sich diese Umwandlungen in gleicher Reihenfolge im umgekehrten Sinn. Als Komplikation tritt noch hinzu, daß zwei oder drei feste Modifikationen auftreten können.

Einfache fließende Kristalle von Cholesterylbenzoat sind eiförmig gestaltet, indes nicht vollkommen gerundet, sondern mit deutlichen Spitzen versehen (Fig. 26). Ihr Brechungsexponent ist nur wenig von dem der Lösung verschieden, so daß man, um sie in gewöhnlichem Licht deutlich sichtbar zu machen, schiefe Beleuchtung oder den Schlierenapparat anwenden muß.





Fig. 26.

Verwendet man statt des Kolophoniums Asphalt, so erscheinen die dickeren Kristalle weiß auf braunem Hintergrund. Am bequemsten ist indes auch hier die Beobachtung im polarisierten Lichte, wobei schöne Polarisationsfarben auftreten. Ein Kristall mit einer Spitze, mit einer Luftblase in Berührung gebracht, erhält hier eine krummflächige Begrenzung, welche anscheinend genau der Form der kugelförmigen Luftblase entspricht, d. h. verhält sich so, als ob er ein Teil der Lösung wäre. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Kristall und Lösung kann also nur außerordentlich klein sein.

Sie muß aber sicher einen von Null verschiedenen Wert haben, da sonst eine scharfe Grenze nicht möglich wäre, sondern die beiden Flüssigkeiten, die kristallinische und die isotrope als unbeschränkt mischbar in einander diffundieren müßten. Daß auch die Elastizität nur einen ganz minimalen Wert haben kann, kann man schon ohne Mikroskop erkennen, wenn man eine größere Menge der Substanz durch Erhitzen in einer Porzellanschale in die fließend kristallinische Modifikation überführt. Sie hat dann etwa die Konsistenz von Olivenöl und zeigt eine durchaus glatte Oberfläche, selbst unmittelbar nach dem Schütteln, während die Oberfläche des fließend kristallinischen ölsauren Ammoniaks auch bei beliebig langem Stehen stets deutlich rauh erscheint.

Daß die Elastizität aber auch nicht gleich Null sein kann, folgt mit Sicherheit daraus, daß die Kristalle, wenn auch nicht geradezu polyedrische, so doch in Spitzen auslaufende Formen besitzen, obschon, wie gezeigt, an ihrer Oberfläche eine Oberflächenspannung wirkt, welche die Form, wenn eine Elastizität nicht vorhanden wäre, zur vollkommenen Kugel abrunden müßte, weil sie notwendig an allen Stellen der Oberfläche, da ja Gleichgewicht herrscht, denselben Wert besitzen müßte.

Erwärmt man die Substanz, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden ist, und läßt sie dann langsam abkühlen, so erscheinen zwischen gekreuzten Nikols plötzlich allenthalben in der Flüssigkeit die fließenden Kristalle als kleine, bläulichweiße Fleckchen, welche immer zahlreicher sich anhäufen und schließlich als trüb-weißliche Masse den ganzen Raum ausfüllen. Sinkt die Temperatur weiter, so entstehen da und dort Tafeln der gewöhnlichen Kristalle, welche rasch wachsend nach und nach die trübe Masse vollständig aufzehren und umgekehrt beim Erwärmen wieder in solche zerfallen.

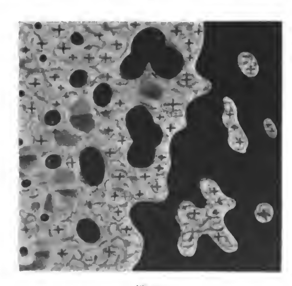


Fig. 27.

Abgesehen von der Kleinheit der Kriställchen der fließend kristallinischen Modifikation besteht ein auffälliger Unterschied gegen die in ähnlicher Weise sich bildenden weichen Kristalle von Jodsilber und die fließenden Kristalle von p-Azoxybenzoesäureäthylester darin, daß das Wachstumsvermögen oder die Wachstumsgeschwindigkeit ungemein gering sind. Ehe sich eines der fließenden Kriställchen merklich vergrößern kann, haben sich in der Nähe zahllose andere Kriställchen abgeschieden, wodurch das Wachstum schließlich überhaupt unmöglich wird.

Erwärmt man eine zusammenhängende Masse, so treten da und dort dunkle Punkte[1] auf (Fig. 27), welche sich kreisförmig rasch immer mehr vergrößern, d. h. es entstehen von Schmelzfluß erfüllte Löcher, so daß die helle Masse nunmehr ein Netzwerk bildet, welches bald, indem die verbindenden Fäden ebenfalls durchschmelzen, sich in ein Aggregat heller Flecke auflöst, die bei noch weiterem Erwärmen gleichfalls schmelzen würden.

[1] Gleiches gilt übrigens auch für ölsaures Ammoniak und die anderen genannten Stoffe.

In dieser Hinsicht zeigt sich vollkommene Übereinstimmung mit dem Schmelzen von regulärem Jodsilber, wobei sich ebenfalls zunächst (wohl verursacht durch Kontaktbewegung in dem entstehenden Schmelzfluß) kreisförmige Löcher bilden. Auch hier bleiben schließlich beim Wachsen der Löcher ganz ähnliche unregelmäßige rundliche Reste[1].

Man kann so leicht beliebig große isolierte Stücke der sonderbaren Materie herstellen. Daß es wirklich Stücke und nicht etwa häutige oder lamellenartige Gebilde sind, kann man leicht in der Nähe von Luftblasen beobachten. Dort bildet sich in bekannter Weise eine lebhafte Kontaktbewegung, welche die flüssige Masse der Luftblase von unten zu-, von oben wegführt, so daß alle in der wirbelnden Flüssigkeit enthaltenen Partikelchen unaufhörlich rollen und sich um ihre Achse drehen, wobei sie von allen Seiten betrachtet werden können. Man kann bei dieser Gelegenheit auch erkennen, daß sie eine gewisse Festigkeit besitzen, insofern sie bei der Bewegung ihre Form im allgemeinen beibehalten, daß indes diese Festigkeit nur ungemein gering ist; denn schon wenn etwa durch einen schwachen Druck auf das Deckglas die ganze Masse ins Strömen gebracht wird, verzerren sich die polarisierenden Partikelchen, ganz den Strömungslinien der Flüssigkeit entsprechend, so oft diese durch ein Hindernis abgelenkt werden, und wäre dieses auch nur ein äußerst wenig widerstandsfähiges, ja selbst nur die Oberflache einer Luftblase[2]. Die rätselhaften Kristalle fließen mit der Flüssigkeit, als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser selbst wären. Diese ungemein hohe Plastizität, d. h. der fast gänzliche Mangel an Verschiebungselastizität, welche doch selbst das reguläre Jodsilber noch sehr deutlich erkennen läßt, mag es begreiflich erscheinen lassen, daß das Wachstumsbestreben der Kristalle ein so außerordentlich geringes ist.

Schenck[3] findet die Oberflächenspannung der fließend kristallinischen und der flüssigen Modifikation des Cholesterylbenzoats nahezu übereinstimmend zu etwa 22,8 Dynen pro cm.

Die molekulare Oberflächenenergie (d. h. das Produkt von Oberflächenspannung mit der dritten Wurzel aus der zweiten Potenz des Produktes von Molekulargewicht und spezifischem Volumen) beträgt 1479 Erg für die kristallinisch flüssige und 1477 für die isotrop flüssige. Der Temperaturkoeffizient ergab sich aber für beide Modifikationen erheblich verschieden, so daß Schenck zu dem Schluß kommt: »Bei dem Cholesterylbenzoat haben wir ohne jeden Zweifel Verschiedenheiten in dem Molekulargewicht der beiden Phasen. Schon bei der isotropen Modifikation haben wir beträchtliche Association, die bei der anisotropen noch viel stärker ist. Bei der letzteren zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, daß die kapillare Steighöhe mit der Temperatur zunimmt. Man kann dasselbe aber begreifen, wenn die molekulare Oberflächenenergie nahe konstant bleibt; dann muß, wenn die Dichte abnimmt, die Steighöhe wachsen«. Dieser Schluß, der auf zweifelhaften Hypothesen beruht, ist natürlich nicht bindend.

Beim Übergang der fließenden Kristalle des Cholesterylbenzoats in die isotrope Flüssigkeit tritt nur eine sehr kleine, kaum wahrnehmbare Volumenzunahme ein.

Hulett[4] beobachtete die fließenden Kristalle von Cholesterylbenzoat bei Drucken bis zu 320 Atmosphären, wobei die Umwandlungstemperatur von 178,3° auf 202,6°, d. h. um 24,3° stieg; der Schmelzpunkt von 146° auf 160°.

4. Erzwungene Homöotropie.

Wird ein fließender Kristall von ölsaurem Ammoniak nicht quer zur Längsrichtung, sondern in irgend welcher anderen Richtung gezerrt, so zeigt sich, wie bei anderen sehr weichen Kristallen, die Erscheinung, daß sich die Struktur der Zugrichtung entsprechend ändert. Die durch Zerrung entstandenen Bänder erhalten also wieder einheitliche Auslöschung genau wie bei Zerrung quer zur Längsrichtung, dieselbe stimmt aber natürlich nicht überein mit der des ursprünglichen Kristalles.

Macht man die Zerrung rückgängig, indem man das Deckglas zurückschiebt, so entsteht wieder ein normaler Kristall, doch steht nunmehr seine Längsrichtung quer zur Richtung der Verschiebung. Durch wiederholtes Hin- und Herschieben des Deckglases ist man somit imstande, sämtliche Kristalle gleich zu richten. Da hierbei natürlich auch die Gelegenheiten zum Zusammenfließen sich häufiger einstellen, erhält man mit Leichtigkeit große, lange Kristalle, welche aber meist an einzelnen Stellen miteinander in Verbindung stehen, wie z. B. Taf. VIII, Fig. 1 zeigt, oder geradezu ein zusammenhängendes Netzwerk bilden (Figg. 2—4. Taf. VIII).

Wird eine größere zusammenhängende Masse durch Hin- und Herschieben des Deckglases deformiert, so nimmt sie in ihrer ganzen Ausdehnung einheitliche Auslöschung an und zeigt faserige Struktur, wie aus den Figg. 4

[1] Gleiches gilt übrigens auch für ölsaures Ammoniak und die anderen genannten Stoffe.
[2] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, p. 271 und 493 u. ff. 1888.
[3] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, p. 346, 1898.
[4] Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 629, 1899.

u. 5, Taf. IX zu erkennen ist. Ist die Masse relativ dick, so kann diese Struktur längere Zeit andauern. Sehr dünne Schichten aber bekommen bald da und dort Löcher, ähnlich wie eine dünne Schicht Corianderöl auf Wasser, welche das Bestreben hat, sich in Tropfen zusammen zu ziehen; denn ebenso sucht sich diese dünne kristallinische Lamelle in einzelne dickere, einheitliche Kristalle von normaler Form zu kontrahieren. Bei äußerst geringen Dicken wird dies auch wirklich erreicht, bei etwas dickeren bleiben dagegen die Kristalle da und dort im Zusammenhang, und es entsteht ein kristallinisches Netzwerk, wie es die Figg. 2—4, Taf. VIII zeigen.

Recht schön zeigen sich diese Erscheinungen auch bei ölsaurem Cholesterin. Doch hat diese Substanz eine große Neigung zur Überkühlung, so daß sich die flüssigen Kristalle oft erst nach tagelangem Stehen ausscheiden.

5. Spontane Homöotropie.

Die Vorstellung, welche man sich gewöhnlich von der Heftigkeit der molekularen Wärmebewegung macht, läßt erwarten, daß ein durch Strömung in Unordnung gebrachtes Molekularaggregat außerordentlich rasch infolge spontaner Homöotropie seine normale Struktur wieder annehmen werde. In Wirklichkeit kann man wohl eine solche Tendenz erkennen, die Umbildung vollzieht sich aber mit großer Langsamkeit und nur, wenn etwa durch mechanische Zerrung bereits eine bestimmte Richtung vor andern bevorzugt ist. Augenscheinlich beruht der Grund darin, daß bei unregelmäßiger Zusammenlagerung von Molekülen jede Richtung mit jeder andern gleichwertig ist, so daß gar nicht angegeben werden könnte, welcher derselben die Moleküle sich parallel stellen sollen.

Anders verhält sich die Sache, wenn wie bei freischwebenden isolierten Kristallen bereits die Hauptmasse der Moleküle geordnet ist. Deformiert man einen solchen Kristall etwa durch stoßweise Bewegung der Flüssigkeit, Andrücken gegen eine Luftblase und dergleichen und überläßt ihn dann wieder sich selbst, so kommt die spontane Homöotropie in auffälliger Weise zur Geltung, insofern er sehr rasch wieder seine frühere normale Struktur, d. h. einheitliche Auslöschung, annimmt, sowie auch normale Form, abgesehen davon, daß die Kanten und Ecken, augenscheinlich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung, gerundet bleiben.

Zerrt man einen fließend weichen Kristall von ölsaurem Ammoniak in der Richtung senkrecht zur Längsrichtung, so erweist er sich äußerst leicht deformierbar, und zwar durch Translation, d. h. ohne Änderung der optisch einheitlichen Struktur. Der Vorgang macht den Eindruck, als bestände der Kristall aus cylindrischen, parallel zueinander wie Scheiterholz aufgeschichteten Stäbchen, welche beim Zerren übereinander rollen und sich so auf immer größer werdender Strecke ausbreiten können, während ihre Länge ungeändert bleibt.

Durch Verschieben des Deckglases über dem Objektträger kann man auf solche Art einen Kristall zu langen Bändern mit einheitlicher Auslöschung ausstrecken (Figg. 28 u. 29).



Fig. 28.




Fig. 29.



Fig. 30.

Wird ein Kristall gebogen (Fig. 30*a*), so verlaufen an der Biegungsstelle die Auslöschungsrichtungen facherartig, d. h. in der Richtung der Krümmungsradien.

Wird der Krümmungsradius zu klein, so tritt eine Art Bruch ein, d. h. die Masse zerfällt in zwei Teile mit verschiedener Orientierung, welche sich aber nicht trennen, sondern miteinander verschweißt bleiben (Fig. 30*b*). Bei dem in Fig. 40 dargestellten Kristall machte sich nach und nach infolge der keulenartigen Verdickung die Einwirkung der Schwere und der Adhäsion des Glases geltend. Der Kristall klebte daselbst an dem Objektträger fest. Als nun durch einen plötzlichen Ruck am Deckglas der Kristall verbogen wurde, nahm der am Glase haftende Teil unregelmäßige innere Struktur an, und bei *a* trat eine Knickung ein. Möglicherweise hätte sich unter günstigen Umständen das abgeknickte Stück nach und nach wieder parallel gerichtet; in Wirklichkeit konnte dies nicht eintreten, da die die Kristalle umgebende Lösung allmählich steif gallertartige Konsistenz angenommen hatte, so daß weitere Bewegung der Kristalle nicht möglich war.

Klebt ein Kristall an den Enden fest und wird in der Mitte durch eine Flüssigkeitsströmung mitgenommen, so nimmt er U-förmige Gestalt an. Wiederholt sich diese Deformation nacheinander bei mehreren Kristallen, so entstehen leiterartige Gebilde. Kleben die Kristalle nur an einem Ende an, so können ähnliche Formen

entstehen, wobei eine Stange der Leiter fehlt. An der Stelle, wo die Sprossen der Leiter eingefügt sind, zeigt sich dabei häufig eine Unstetigkeit, ebenso wie beim Biegen eines einzelnen Kristalles (Fig. 30*b*). Eine Abbildung findet sich in § 10 bei Besprechung der Entstehung der von Reinitzer beobachteten öligen Streifen.

Zerdrückt man einen Kristall in kleinere Teile, so nimmt jeder derselben infolge der Wirkung der Oberflächenspannung — falls die umgebende Flüssigkeit nicht zu zähe ist — alsbald wieder einen Gleichgewichtszustand an, nämlich entweder polyedrische Kristallform mit einheitlicher Struktur oder Tropfenform mit sphärolithischer Struktur.

6. Das Zusammenfließen.

Noch auffälliger zeigt sich die Wirkung der spontanen Homöotropie beim Zusammenfließen zweier nicht parallel gerichteter Kristalle, da dann die Richtung der Moleküle des größeren hauptsächlich die resultierende Molekülrichtung des durch die Kopulation entstehenden einheitlichen Kristalles bestimmt.

Am schönsten ist das Zusammenfließen zu beobachten bei p-Azoxybenzoesäureäthylester, und zwar bei möglichst reinen Präparaten, welchen nur sehr wenig Kolophonium oder ein anderes Lösungsmittel beigemischt ist. Bei solchen scheiden sich die Kristalle natürlich dicht nebeneinander aus, so daß die Gelegenheiten zu gegenseitiger Berührung außerordentlich häufig sind. Infolgedessen scheint sich die Grenze der kristallinischen Modifikation beständig in zuckender Bewegung zu befinden, da bald da, bald dort ein neugebildeter Kristall plötzlich mit der übrigen Masse zusammenfließt. Wer in solchen Beobachtungen wenig geübt ist, vermag sich anfangs die merkwürdigen Bewegungsvorgänge kaum zu deuten; bei längerer Beobachtung hat man indes nicht selten Gelegenheit, vereinzelte Kristalle zu verfolgen. Im Gegensatz zu den sehr trägen Kristallen des Cholesterylbenzoats hat die fließend kristallinische Modifikation dieser Substanz eine merkwürdig große Wachstumsgeschwindigkeit. Man sieht die langen, tadellos geraden, dünnen Nadeln mit blitzartiger Geschwindigkeit da und dort in der Flüssigkeit hervorschießen und ebenso schnell wieder verschwinden, d. h. in kompliziertere Formen übergehen, indem sofort, wie sich zwei Nadeln beim Wachstum begegnen, Vereinigung zu einem Kristall eintritt. Trifft z. B. die wachsende Nadel *a* (Fig. 31) auf die Nadel *b*, so dreht sich die letztere, welche allein beweglich sein möge, sofort beim Zusammentreffen in der Richtung des Pfeiles, bis sie der andern parallel geworden ist und mit derselben einen optisch einheitlichen Kristall bildet, und zwar mit solcher Schnelligkeit, daß man dem Vorgang kaum zu folgen vermag. Selbst mit sehr kurzer Expositionszeit hergestellte Momentanphotographien liefern meist unscharfe Abbildungen des Vorganges.

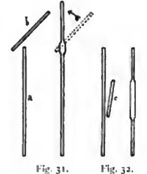


Fig. 31. Fig. 32.

Im allgemeinen sind natürlich beide Kristalle gleich beweglich, da sie frei in der Flüssigkeit schwimmen, sie geraten also beide in Bewegung. Ein etwa seitlich heranschwimmender Kristall *c* wird im Momente der Berührung sofort parallel gedreht und ganz aufgenommen, so daß von der betreffenden Stelle eine Verdickung der Nadel entsteht (Fig. 32). Werden der Reihe nach eine ganze Menge kleinerer Kristalle aufgenommen, so erhält die Nadel ebenso viele Anschwellungen, und da sich diese symmetrisch um die Achse gestalten, entstehen Bildungen, welche lebhaft an gedrechselte Säulchen, Kegel, Flaschen und dgl. erinnern (Fig. 4—6, 9, 10, 3 Taf. III). Alle diese merkwürdigen, zuweilen puppenartig geformten Gebilde sind infolge des Zusammenfließens bei sinkender Temperatur beständig in lebhaftester Bewegung, wie wenn sie miteinander kämpften, und der Anblick ist oft derart drollig, daß man unwillkürlich zum Lachen gereizt wird und die Gebilde für belebt ansehen möchte.

Schließlich ist das ganze Gesichtsfeld mit eng aneinander sich anschließenden, Muster wie Figg. 2, 1, 8, Taf. III bildenden Kristallen erfüllt, von welchen im polarisierten Lichte wegen der dichroitischen Eigenschaften einzelne weiß, andere gelb erscheinen (Taf. IV, Figg. 1—8)[1]. Beim Drehen des Präparates ändert sich entsprechend die Farbenverteilung, und beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols bleiben diejenigen mit senkrecht stehender optischer Achse natürlich dauernd dunkel (Taf. V, Fig. 3).

Bei Präparaten, die längere Zeit, namentlich im Brennpunkt der elektrischen Lampe, wo nicht nur Wärme, sondern auch Licht einwirken, erhitzt worden sind, vollzieht sich das Zusammenfließen mit geringerer Geschwindigkeit; jedenfalls infolge der Anwesenheit einer durch Zersetzung oder Umlagerung entstandenen Verunreinigung. Man kann dann den Prozeß in seinem Verlaufe recht gut verfolgen, ähnlich wie das Zusammenfließen sehr zäher

[1] Die gelbe Farbe kommt bei den Photographien natürlich als Grau zum Ausdruck.

Öltropfen, während leicht bewegliche Öltropfen sich ebenfalls so rasch vereinigen, daß das Auge nicht zu folgen vermag.

Wesentlich träger sind die fließenden Kristalle des ölsauren Ammoniaks, doch ist auch hier bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel die Bewegung noch außerordentlich lebhaft. Die Figg. 1—4, Taf. VI, zeigen (zwischen gekreuzten Nikols betrachtet) Kriställchen im Moment der Entstehung, Figg. 1—4, Taf. VII dieselben, nachdem sie zu größeren Individuen zusammengeflossen sind. Diejenigen, deren Schwingungsrichtungen zufällig denjenigen der Nikols parallel sind, erscheinen natürlich dunkel, die übrigen hell.

Bei zwei gleich orientierten Kristallen (Fig. 34 u. 35) erfolgt das Verschmelzen beim Zusammenbringen sofort, so daß keine Trennungslinie mehr sichtbar ist, und das Aggregat einheitlich auslöscht. Fig. 36 zeigt einige solche Aggregate von merkwürdiger Form; Fig. 38 und Fig. 39 das Verschmelzen solcher.

Verschmelzen zwei getrennte Kristalle in schiefer Stellung (Fig. 15*a*), so suchen sie sich allmählich in gleiche Richtung zu begeben und erscheinen dann als ein einziges Individuum. Fig. 37 zeigt gleiches für Aggregate.

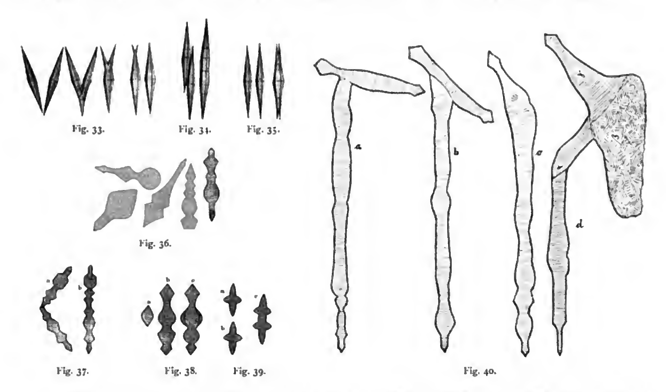


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40.

Die Figg. 40*a*—*c* zeigen den Prozeß der Vereinigung zweier größerer Individuen in drei Momenten mittels des Zeichenprismas aufgenommen. In *a* sind die beiden Kristalle (durch Verschieben des Deckgläschens) eben miteinander in Berührung gebracht worden und verschmolzen. Das ursprünglich spitze Ende des längeren Kristalles hat sich abgeplattet, so daß sich die Berührung bereits nicht mehr auf einen Punkt beschränkt, sondern in größerer Ausdehnung stattfindet. In dieser Lage, d. h. wenn die Längsrichtungen der beiden Kristalle gekreuzt sind (annähernd Zwillingsstellung) können die Kristalle beliebig lange verharren, ohne daß eine weitere Änderung eintritt.

Durch einen geeigneten Ruck am Deckgläschen wurde nun dafür gesorgt, daß sich der kleinere Kristall, wie Fig. 40*b* andeutet, schräg stellte. Dabei trat nicht etwa Bruch der Verbindungsstelle ein, vielmehr wurde die Verbindung eine innigere, da sich nun der längere Kristall so deformierte, daß er den kürzeren auf größere Ausdehnung berührte. Diese gegenseitige Lage der Kristalle war nun aber keine stabile mehr. Erst langsam, dann immer schneller und schneller und schließlich so schnell, daß das Auge nicht mehr folgen konnte, drehte sich der kleine Kristall (oder richtiger die den spitzen Winkel einschließende Hälfte desselben) weiter, bis Parallelstellung mit dem großen erreicht war, und seine Masse sich vollständig mit der des letzteren vereinigte. Diese zeigte nun also, wie Fig. 40*c* erkennen läßt, eine keulenartige Verdickung, und die zunächst noch schräg stehende übrige Hälfte des kleinen Kristalles drehte sich nach und nach so, bis ihre Längsrichtung vollkommen mit derjenigen des großen Kristalles übereinstimmte, so daß sie mit diesem nunmehr ein einziges Individuum bildete.

7. Zwillingsbildung.

Die oben als Bruch bezeichnete Erscheinung (Fig. 30) entspricht in Wirklichkeit der künstlichen Zwillingsbildung durch Deformation. Bei fließenden Kristallen kann nun aber noch in anderer Weise künstliche Zwillingsbildung hervorgerufen werden, nämlich durch Zusammenfließen zweier Kristalle.

Treffen zwei Kristalle der fließend kristallinischen Modifikation von p-Azoxybenzoesäureäthylester unter nahezu rechtem Winkel zusammen, so wird infolge der Ungleichheit der Kräfte zu beiden Seiten der Vereinigungsstelle immer noch Drehung bis zu übereinstimmender Orientierung herbeigeführt, so daß Zusammenfließen zu einem einheitlichen Kristall erfolgt. Treffen sich indes die Kristalle genau unter rechtem Winkel, so fließen sie zwar ebenfalls zusammen, doch wird die Struktur nicht einheitlich, sondern es entsteht ein Zwilling oder Durchkreuzungszwilling. Erscheint im polarisierten Lichte die eine Hälfte eines solchen Zwillings gelb (Fig. 41 *a*, gelb ist hier durch Punktierung angedeutet), so erscheint die andere weiß und umgekehrt.

In gleicher Weise entstehen auch beim ölsauren Ammoniak leicht Zwillinge (Fig. 42) oder Durchkreuzungszwillinge. Die Vereinigungsstelle ist gewöhnlich, wie Fig. 41 *b* andeutet, winkelförmig gestaltet.

Sehr häufig beobachtet man bei der fließend kristallinischen Modifikation des p-Azoxybenzoesäureäthylesters das Auftreten von Störungen in der Struktur der Kristalle an einzelnen Punkten, welche augenscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß sich dort ein Teil der Masse in Zwillingsstellung zur Hauptmasse befindet.

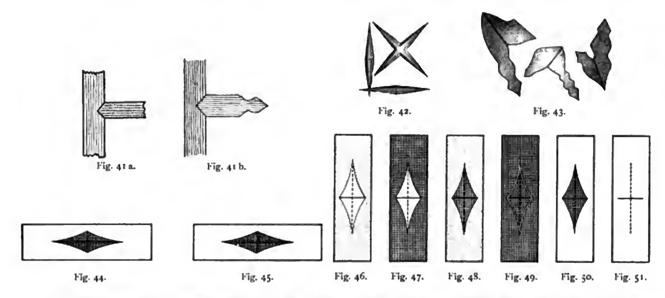


Fig. 41 a. Fig. 41 b. Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51.

Bei Beobachtungen in gewöhnlichem Lichte erscheinen diese gestörten Stellen als graue Flecke von Gestalt eines länglichen Rhombus, dessen längere Diagonale der Längsrichtung der Kristalle parallel ist. Die Diagonalen sind als feine schwarze oder helle Linien deutlich ausgeprägt, liegen indes nicht in gleicher Ebene. Man kann zwei Fälle unterscheiden, je nachdem die kürzere (Querdiagonale) oder die längere (Längsdiagonale) die obere ist, welche als Störungen *A* und *B* bezeichnet werden mögen (Fig. 44 u. 45)[1].

Das Verhalten der Störungen *A* im polarisierten Licht wird durch die Figg. 46—51 dargestellt.

Ist die Schwingungsrichtung des Lichtes der Längsrichtung des Kristalles parallel[2], so daß dieser gelb erscheint, so tritt die Störung als weißer Rhombus auf gelbem Grunde auf (Fig. 46). Man könnte hieraus schließen, daß in dem weißen Feld die Moleküle um 90° verdreht sind. Hiermit stimmen aber die Erscheinungen bei Auslöschung des Lichtes durch einen zum Polarisator gekreuzten Analysator nicht überein. In diesem Fall erscheint nämlich wohl die unveränderte Masse des Kristalles, wie zu erwarten, dunkel, der gestörte Fleck dagegen bleibt nach wie vor weiß (Fig. 47); dreht man dagegen den Analysator um 90°, wobei die Masse des Kristalles (bei genügender Dicke) gelb erscheint, so wird der Fleck schwarz, wie wenn im Gebiet des Fleckes Drehung der Polarisationsebene um 90°

[1] Die untere Diagonale ist punktiert gezeichnet.

[2] Die Polarisationsebene also senkrecht dazu.

stattfände (Fig. 48). Daß indes auch diese Annahme nicht das richtige trifft, erhellt daraus, daß, wenn man nun den unteren Nikol entfernt, der schwarze Fleck auf gelbem Grunde unverändert bleibt. Die Schwärzung ist augenscheinlich nur eine Folge starker Lichtbrechung. Hiermit stimmt überein, daß, wenn man nun den Polarisator wieder einsetzt, aber gegen den Analysator um 90° dreht, nun der ganze Kristall mit Ausnahme der Konturen des Fleckes dunkel erscheint (Fig. 49). Entfernt man sodann den Analysator, so bleibt der schwarze Fleck bestehen, die übrige Kristallmasse aber erscheint weiß (farblos), wie wenn das Präparat bei festgehaltenem Polarisator um 90° gedreht worden wäre (Fig. 50).

Ebenso erscheint der Kristall, wenn man den Analysator wieder einsetzt, indes dem Polarisator parallel. Entfernt man nunmehr letzteren, so bleiben von dem ganzen Fleck nur die Diagonalen übrig (Fig. 51), und nichts verrät mehr, daß in der Nähe derselben eine Strukturstörung vorhanden ist.

Das Verhalten der Störungen *B* (bei welchen die lange Diagonale die obere ist) im polarisierten Licht ist genau das umgekehrte wie das der Störungen *A*, insofern die Erscheinungen, welche sich bei diesen bei Anwendung des unteren Nikols (allein) zeigen, hier bei Benutzung des oberen Nikols auftreten und umgekehrt. Der Kristall erscheint somit wie Fig. 46, bezw. 50, wenn nur der obere Nikol eingesetzt ist, und zwar so, daß die Schwingungsrichtung zur Längsrichtung des Kristalles parallel, bezw. senkrecht ist. Die Figg. 48 u. 51 gelten unter gleichen Umständen für den Gebrauch des unteren Nikols. Ebenso sind die Figg. 47 u. 49, welche für die Störungen *A* gelten, falls die Schwingungsrichtung des unteren, bezw. des oberen Nikols der Längsrichtung der Kristalle parallel sind, für die Störungen *B* umzutauschen.

Eine völlige Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens ist mir noch nicht gelungen, indes kann wohl als sicher angenommen werden, daß die Erscheinungen lediglich durch Zwillingsbildung bedingt sind.

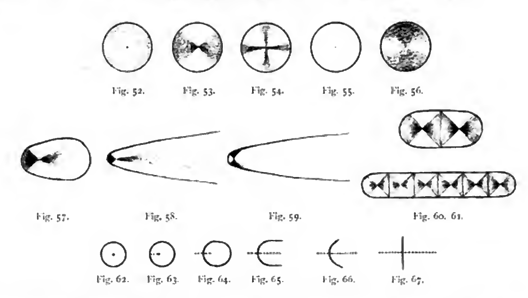


Fig. 52. Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55. Fig. 56.

Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60. 61.

Fig. 62. Fig. 63. Fig. 64. Fig. 65. Fig. 66. Fig. 67.

Strukturstörungen verwandter Art werden veranlaßt, wenn das Präparat von unten erhitzt wird, wodurch Strömungen sowohl infolge von Dichtedifferenzen, wie auch namentlich infolge von Differenzen der Oberflächenspannung entstehen, da diese an den erhitzten Stellen jedenfalls wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten kleiner wird.

Man sieht bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht, falls die optische Achse des Präparates senkrecht zur Ebene steht, kreisrunde graue Flecke (Fig. 52) auftreten. Bei Beobachtung im polarisierten Licht zerfallen sie in zwei weiße (farblose) und zwei schwarze (gelbe) Quadranten (Fig. 53), was auf sphärolithische Struktur hinweist. Die Quadranten haben die in Fig. 53 gezeichnete horizontale Lage, wenn auch die Schwingungsrichtung des Lichtes horizontal verläuft. Es ist gleichgültig, ob lediglich unten oder oben, oder sowohl unten und oben ein Nikol benutzt wird. Bei Drehung des Präparates bleiben natürlich die dunkeln Quadranten stehen, während sie bei Drehung des Nikols mitwandern, also senkrechte Lage einnehmen, wenn dessen Schwingungsrichtung senkrecht steht.

Bei gekreuzten Nikols erscheint ein schwarzes Kreuz, wie bei gewöhnlichen Sphärokristallen Fig. 54.

Erhitzt man Platten, welche nicht senkrecht zur optischen Achse stehen, namentlich solche, welche im polarisierten Lichte stark ausgeprägten Dichroismus zeigen, so erscheinen die Störungsfiguren verzerrt, wie die Figg. 57—59 andeuten.

Durch Zusammentreffen solcher verzerrter Figuren werden Störungen gleicher Art, wie die zuerst beschriebenen, erhalten, und zwar entsprechend den Figg. 60 u. 61. In demselben Kristall können aber auch nach entgegengesetzter Richtung verzerrte Figuren hervortreten, welche die Eigenschaft der früher in Fig. 51 dargestellten Störungen haben. Sie erscheinen für die eine Lage der Schwingungsrichtung des Lichtes als scharfe runde Kreise mit dunklem Punkt in der Mitte, bei Drehung um 90° als fast ganz dunkle Flecke. Zwischen den Kreisen und Kreuzen (Fig. 51) zeigen sich alle möglichen Übergangsformen, wie solche in den Figg. 62–67 dargestellt sind.

Durch Aneinanderreihung von Figuren der ersten Art entstehen schachbrettartige Muster, wie Fig. 68 zeigt.

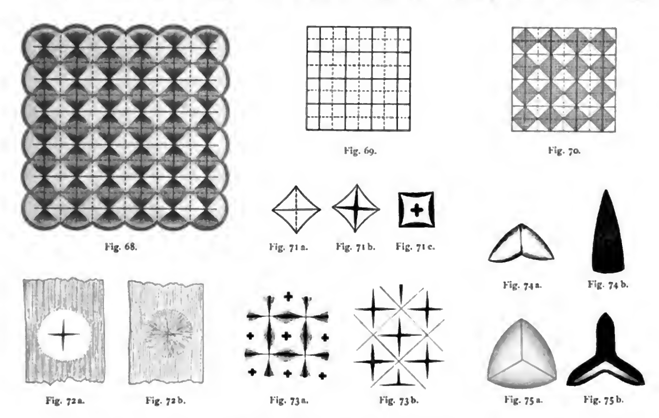


Fig. 68. Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71 a. Fig. 71 b. Fig. 71 c. Fig. 74 a. Fig. 74 b. Fig. 72 a. Fig. 72 b. Fig. 73 a. Fig. 73 b. Fig. 75 a. Fig. 75 b.

Man sieht die in Quadrate umgestalteten dunklen, gelben Rhombenfiguren mit weißen Quadraten abwechseln, in welchen sich das Kreuz der ungleich hoch gelegenen Diagonalen zeigt. Dreht man Präparat oder Nikol um 90°, so verwandeln sich die dunkeln gelben Felder in weiße und umgekehrt.

Außer diesen mosaikartigen Mustern kommen noch ähnliche andere vor, die durch Aneinanderreihung der einfachen Kreuze (Fig. 67) entstehen (Fig. 69) und bei Drehung um 90° in schwarze Felder auf gelbem Grunde übergehen (Fig. 70, die weißen Felder sind hier gelb zu denken). Dieselben erscheinen indes mehr als zufällige Aneinanderreihungen von Figuren, während die ersteren als sich gegenseitig bedingende Störungen der Form *A* u. *B* betrachtet werden können und deshalb große Regelmäßigkeit zeigen.

Photographien nach der Natur sind in den Figg. 1—8, Taf. IV bei Anwendung eines einzigen Nikols, und in den Figg. 1—8, Taf. V bei Anwendung zweier Nikols wiedergegeben. Die gelbe Farbe tritt natürlich bei diesen Photographien als grau hervor.

Auch bei ölsaurem Ammoniak und den verwandten Stoffen lassen sich ähnliche Erscheinungen beobachten.

Die Figur 71*a* zeigt einen Durchkreuzungszwilling von nahezu quadratischem Umriß mit diagonalen Kanten, von welchem beim Einstellen des Mikroskopes immer nur die eine scharf erhalten werden kann, was beweist, daß sie in verschiedenen Ebenen liegen. Sind diese Diagonalen den Nikolhauptschnitten parallel, so treten sie als scharfes schwarzes Kreuz hervor (Fig. 71*b*), während die übrige Masse hell bleibt.

Dreht man den Kristall um 45°, so tritt nur ein kleines schwarzes Kreuz auf hellem Grunde auf, dessen Arme den Umrissen parallel sind (Fig. 71*c*).

Gleiche Erscheinungen können sich, wie Fig. 72*a* zeigt, an einem Punkte mitten in einem Kristall zeigen,

wahrscheinlich infolge davon, daß sich dort eine Schweißfuge befindet, die Verschweißung aber nicht völlig korrekt vollzogen, sondern ein kleiner Teil der Substanz in Zwillingsstellung geraten ist, aus welcher er, da sie eine Gleichgewichtslage darstellt, nicht wieder von selbst herauszukommen vermag.

Unter Umständen bilden sich durch Wiederholung der Zwillingsbildung größere schachbrettartige Konglomerate, bei denen man die Grenzlinien der einzelnen Individuen deutlich wahrnehmen kann.

Da wo diese Grenzlinien den Schwingungsrichtungen des Nikols parallel sind, erscheinen sie, wie bei Fig. 73*a*, intensiv schwarz, und in der Mitte des Polygons (gewöhnlich ein Quadrat) erscheint inmitten eines hellen Hofes ein kurzes schwarzes Kreuz. Bei Drehung des Präparates um 45° treten, wie bei Fig. 73*b*, die Diagonalen als scharfes schwarzes Kreuz hervor, und die Grenzlinien werden hell. Man kann daraus schließen, daß die Molekülachsen am Umfang senkrecht zu der Grenzlinie stehen, in der Mitte dagegen strahlig um den Mittelpunkt orientiert sind. In den vier Sektoren ist die Lage eine ungleichmäßige da sich bei Drehung des Analysators daselbst Veränderungen der Helligkeit geltend machen, welche auf Bildung elliptisch polarisierten Lichtes hinweisen (Fig. 72*b*).

Auch die eiförmigen fließenden Kristalle des Cholesterylbenzoats vereinigen sich häufig zu Zwillingen, (Fig. 74*a* u. *b*, letztere bei gekreuzten Nikols), Drillingen (Fig. 75*a* u. *b*) oder mosaikartigen, regelmäßigen Aggregaten, welche sich in optischer Hinsicht ähnlich den besprochenen verhalten. Wegen der Kleinheit der einzelnen Individuen ist aber die Untersuchung erheblich schwieriger und bisher noch nicht genauer durchgeführt.

8. Farbenerscheinungen.

Fr. Reinitzer[1] schreibt über die eigentümlichen glänzenden Farbenerscheinungen, welche Aggregate von zahlreichen Kristallindividuen der fließend kristallinischen Modifikation von Cholesterinpräparaten schon bei Betrachtung mit unbewaffnetem Auge, am besten auf einem dunklen Hintergrund zeigen, folgendes:

»Beim Abkühlen des geschmolzenen Cholesterylacetats[2] tritt vor dem Erstarren (nicht nach demselben, wie Raymann[3] angibt) eine eigentümliche, sehr prächtige Farbenerscheinung auf. Man kann die Erscheinung schon im weiteren Haarröhrchen, wie es zur Bestimmung des Schmelzpunktes dient, beobachten, viel besser jedoch, wenn man die Substanz auf einem Objektträger unter Bedeckung mit einem Deckgläschen schmilzt. Man sieht dann bei Betrachtung im zurückgeworfenen Lichte an einer Stelle eine lebhaft smaragdgrüne Farbe auftreten, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet, dann blaugrün, stellenweise auch tiefblau wird, hierauf in Gelbgrün, Gelb, Orangerot und endlich in Hochrot übergeht. Von den kältesten Stellen aus erstarrt dann die Masse in Sphärokristallen, welche, ziemlich rasch vordringend, die Farbenerscheinung verdrängen, wobei die Farbe gleichzeitig verblaßt. Im durchfallenden Licht spielt sich die Erscheinung in den Ergänzungsfarben ab, die aber ungemein blaß, kaum wahrnehmbar sind. Ähnliche Farbenerscheinungen scheinen bei mehreren Cholesterinabkömmlingen vorzukommen. So gibt Planer[4] an, daß Cholesterylchlorid während des Erhaltens aus dem Schmelzflusse eine violette Farbe zeigt, die beim Erstarren wieder verschwindet. Raymann (a. a. O.) führt über denselben Körper ähnliche Beobachtungen an. Löbisch (a. a. O.) gibt an, daß das Cholesterylamin beim Schmelzen eine bläulich violette »Fluoreszenz« zeige, und erwähnt auch das Vorkommen der gleichen Erscheinung beim Cholesterylchlorid. Ich selbst beobachtete eine ähnliche Erscheinung beim Cholesterylbenzoat (s. später), und Latschinoff[5] gibt für das Silbersalz der Cholestensäure, welche durch Oxydation des Cholesterins entsteht, an, daß es sich beim Schmelzen stahlblau färbe, was wohl in gleicher Weise zu deuten ist.«

Nachdem nun Reinitzer seiner Vermutung Ausdruck gegeben hat, daß hier physikalische Isomerie vorliege, und daß er aus diesem Grunde mir das Präparat zur weiteren Untersuchung übergeben habe, fährt er fort:

»Die Untersuchungen Prof. Lehmanns über die Farbenerscheinung ergaben, daß dieselbe durch Ausscheidung einer Substanz erzeugt wird, deren Struktur an ein Aggregat von Sphärokristallen erinnert, insofern man vielseitige Felder erkennen kann, deren jedes bei gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz zeigt. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich jedoch, daß diese Substanz aus Tropfen besteht, die durch sehr feine, nur bei starken Vergrößerungen wahrnehmbare Kristalle eine zackige Umgrenzung erhalten. Die Masse ist nämlich ganz flüssig, und man kann durch Bewegung des Deckglases die Gestalt der Tropfen leicht verändern.

Bringt man durch schaukelnde Bewegungen eine möglichst feine Verteilung und gleichmäßige Mischung des ausgeschiedenen Körpers mit der übrigen Flüssigkeit zu stande, so wird dadurch die Lebhaftigkeit und Schönheit der

[1] Fr. Reinitzer, Sitzgsber. d. Wiener Akad. 97 (1), p. 175, 1888.
[2] Zuerst dargestellt von Löbisch (Ber. d. d. chem. Ges. 5, p. 513, 1872),
[3] Raymann, Bull. de la soc. chim. de Paris 47, p. 898, 1887.
[4] Planer, Lieb. Ann. 118, p. 25, 1861.
[5] Latschinoff u. Walitzky, Ber. d. d. chem. Ges. 18, p. 1803, 1885.

Farbenerscheinung bedeutend erhöht. Die farbenerzeugende Substanz zeigt ferner eine starke, mit der Temperatur wechselnde Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, welche für die einzelnen Farben sehr verschieden stark ist und bei höherer Temperatur nach rechts, bei niederer nach links gerichtet ist. Wenn bei weiterem Auskühlen die Farbenerscheinung verschwindet, und der Kristallisation Platz macht, so löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder auf, indem sie plötzlich in eine eigentümliche Bewegung gerät und allmählich verschwindet.«

In dem Buche Molekularphysik Bd. II, p. 589, 1888 habe ich dann genauer über die Erscheinung berichtet. Es heißt dort:

»Wenn z. B. durch Tupfen auf das Deckglas mit einer Präpariernadel die Masse genötigt ist, an einem Hindernis, z. B. einer festgeklemmten Luftblase vorbei zu strömen, so sieht man hinter derselben endlose helle Bänder auftreten, während davor alles dunkel ist. Bei Beobachtung im Schlierenapparat erhält man den Eindruck, als ob es sich um eine breiige Masse handle, deren feste Teilchen zusammengeschoben werden können und mit Flüssigkeit erfüllte Kanäle zwischen sich lassen. Man könnte sich dann die Polarisation dieser Kanäle dadurch erklären, daß in der Flüssigkeit noch vereinzelte Kristalllamellen oder -nadeln schwimmen, die sich allenthalben in die Strömungsrichtung, also parallel den Seitenrändern der Kanälchen anordnen.

In der Tat kann man leicht nachweisen, daß die Auslöschung stets parallel und senkrecht zur Randkurve steht, es erscheinen immer diejenigen Teile der Randkurve am hellsten, welche 45° mit den Schwingungsebenen der Nikols bilden, die übrigen dunkel.

Damit stimmen auch recht wohl die Beobachtungen über die Farbenerscheinungen, welche die zwischen den hellen Kanälen befindliche Masse zeigt, die nur erklärt werden können durch eine Anhäufung von Kristalllamellen in einer Flüssigkeit, ferner die Erscheinungen beim Schmelzen, wobei eine scharfe Grenze fortschreitet[1], und der Umstand, daß beim Wiedererstarren, wobei sich zunächst wieder die gesprengelte breiige Masse bildet, bei fortschreitender Abkühlung diese Masse zunächst an den Grenzen der einzelnen Flecken zu strömen beginnt, die Strömung dann nach und nach die Flecke immer tiefer angreift, gerade als ob eine anomale Löslichkeit vorhanden wäre, und die festen Partikelchen sich nach ihrer Bildung teilweise wieder auflösten[2]. Ebenso zerfallen die verschiedenfarbigen Partikelchen, wenn man das Deckglas in schaukelnde Bewegung versetzt, wobei, abgesehen von den hell in gelblich weißem Lichte erscheinenden Kanälchen alles zu einer scheinbar homogenen farbigen Masse zusammenfließt. Man sieht dann folgendes: Unmittelbar nach dem Entstehen aus dem Schmelzfluß erscheint die Masse (zwischen gekreuzten Nikols) fast schwarz, etwas ins Violette schimmernd. Beim fortschreitenden Abkühlen hellt sie sich mehr und mehr mit violetter Farbe auf, und man muß, um die dunkelste Stellung zu erhalten, den Analysator einige Grade nach rechts drehen. Dreht man ihn über diese Stellung noch mehr nach rechts, so geht die blauviolette Farbe in Grünlichgelb über. Es findet also Drehung der Polarisationsebene nach rechts statt, und zwar für rotes Licht weniger als für violettes. Beobachtungen im homogenen Licht, erzeugt durch Projektion des Spektrums einer Zirkonlampe auf den Spiegel des Mikroskops, bestätigten dies. Es wurden bei einer bestimmten Dicke des Präparates Drehungen bis zu 18° nach rechts beobachtet, doch nur ausnahmsweise, meist dürfte die nachweisbare Drehung nur bis etwa 6° gehen. Die Drehung wächst stetig mit sinkender Temperatur, die Einstellung wird indes immer schwieriger, es wird keine sichere Dunkelstellung, selbst im homogenen Lichte erzielt, und wenn dies wieder möglich wird, zeigt sich eine starke Drehung nach links, im Maximum bis zu 43° für rotes und 23° für violettes Licht, welche mit der Zeit wieder mehr und mehr abnimmt, um schließlich fast völlig zu verschwinden. Im weißen Lichte zeigen sich dementsprechende Änderungen der Farbe. Anfänglich ändert sich bei Drehung des Analysators um eine, einige Grade nach rechts liegende Dunkelstellung die Farbe in Violettblau oder Grüngelb, je nachdem man etwas links oder rechts dreht. Allmählich rücken nun die Grenzen der Drehung, bei welchen die intensivsten Farben erhalten werden, immer weiter auseinander, eine eigentliche Dunkelstellung tritt nicht mehr ein, und die ihr entsprechende mittlere Stellung des Analysators rückt immer mehr nach links.

Am besten ist eine Übersicht über diese Farbenänderung zu gewinnen, wenn man die Nikols unter verschiedenen Winkeln gegen einander feststellt und nun beobachtet, in welcher Weise sich die Farben beim Abkühlen nach und nach ändern. Derartige Beobachtungen (an Mischungen von Acetat und Benzoat) werden weiter unten mitgeteilt.

Was nun die Ursache dieser eigenartigen chromatischen Polarisation anbelangt, so erscheint es jedenfalls aus-

[1] Bei einem unreinen Präparate trat die Schmelzung gleichzeitig an vielen einzelnen Punkten ein und verbreitete sich von hier aus kreisförmig, so daß scheinbar (zwischen gekreuzten Nikols) schwarze kreisförmige Flecke auftraten und nach und nach sich über die ganze Masse ausdehnten.

[2] Unklar bleibt aber dabei die auf p. 221, Fig. 418 u. p. 222, Fig. 419 (Molekularphysik, II) dargestellte Erscheinung, welche auf das Vorhandensein einer Oberflächenspannung, d. h. auf die Existenz einer zweiten, mit der Hauptmasse nicht mischbaren Flüssigkeit hinweist, deren Menge zur eigentlichen Tropfenbildung nicht zureicht.

geschlossen, daß die Masse an und für sich die Polarisationsebene des Lichtes drehe. Hiergegen spricht einesteils die Stärke der Drehung, anderenteils die große Veränderlichkeit derselben und die Unmöglichkeit, beim Übergang von Rechtsdrehung in Linksdrehung selbst homogenes Licht auszulöschen. Es kann somit nur Drehung infolge von Superposition zahlreicher dünner Kristalllamellen in Frage kommen, wofür noch der Umstand spricht, daß die Farben im durchgehenden natürlichen Licht blasser sind als die im auffallenden und zu denselben komplementär[1].«

Man ersieht hieraus deutlich, daß ich mich mit der später von Tammann aufgestellten Emulsionshypothese bereits viel früher beschäftigt und dieselbe eingehend geprüft habe. Ich wurde zu derselben namentlich durch die Erfahrungen über das Zerfallen wasserhaltiger Kristalle beim Erwärmen über die Dissociationstemperatur[2] hingeleitet, wobei sich die ursprünglich klaren Kristalle in einen Brei von Kriställchen der wasserärmeren Modifikation und Lösung umwandeln und beim Abkühlen unter Aufzehrung dieser Kriställchen wieder zurückbilden. Die weitere Untersuchung hat indes ergeben, daß diese Hypothese nicht zutreffen kann, schon deshalb nicht, weil jener Brei infolge der Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur sich ändert, die in Frage stehende trübe fließende Substanz indes bei Erhöhung der Temperatur keine merkliche Änderung erleidet[3].

Nachdem nunmehr sichergestellt ist, daß man die farbenzeigende Substanz als ein Aggregat sehr zahlreicher, sehr kleiner Individuen fließender Kristalle auffassen muß, ist klar, daß die Farbenerscheinungen die Wirkung sehr komplizierter optischer Verhältnisse sind, bei denen wahrscheinlich nicht nur einfach Reflexion und Brechung an den Grenzen der Individuen und die damit zusammenhängenden Interferenz- und Polarisationserscheinungen eine Rolle spielen, sondern wegen der außerordentlichen Kleinheit der Individuen namentlich auch Beugungserscheinungen. Für letztere Annahme spricht auch der Umstand, daß die Farbenerscheinungen bei solchen Stoffen, welche größere Kristallindividuen geben, nicht auftreten.

Beim Cholesterylbenzoat sind die Farbenerscheinungen im Prinzip ähnlich, doch weit weniger mannigfaltig.

Reinitzer (l. c.) schreibt darüber:

»Beim Abkühlen der klargeschmolzenen Verbindung tritt an einer Stelle eine tief violettblaue Farbe auf, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet und fast ebenso rasch wieder verschwindet, indem an ihre Stelle eine gleichmäßige Trübung tritt. Die Masse bleibt dann eine Zeitlang trübe, aber flüssig; bei weiterer Abkühlung tritt dann zum zweiten Male die gleiche Farbenerscheinung auf, und indem dieselbe vorschreitet, erfolgt hinter ihr ein kristallinisches Erstarren der Masse und damit auch ein gleichzeitiges Verschwinden der Farbenerscheinung. Ist die geschmolzene Schicht des Benzoats mindestens 2—3 mm dick, so treten, außer der violettblauen, auch alle übrigen (beim Acetat angegebenen) Farben auf. Die farbenerzeugende Substanz bewirkt hier also auch die Trübung. Sie scheidet sich (wie beim Acetat), in Tropfen aus, in denen sich Kristalle vorfinden, und löst sich kurz vor dem Erstarren wieder auf. Der Vorgang der Ausscheidung und Auflösung wird von der Farbenerscheinung begleitet, während in der Zwischenzeit nur einfache Trübung hervorgerufen wird. Ferner zeigt die farbenerzeugende Substanz (wie beim Acetat) chromatische Polarisation (nur ist dieselbe nicht so stark wie dort, und es treten dabei nicht so viele Farben auf).«

Im polarisierten Licht zeigt die Substanz nach meinen Beobachtungen (l. c.) schwache Drehung der Polarisationsebene nach rechts, und zwar stärker für violett als rot, so daß bei Drehung des Analysators nach links von der mittleren Auslöschungsstellung die Masse violett erscheint, bei Drehung nach rechts grünlichgelb.

Bezüglich des Hydrocarotinbenzoats schreibt Reinitzer[4]:

»Nebenbei möge hier erwähnt sein, daß ich, einmal auf die Farbenerscheinung aufmerksam gemacht, dieselbe nunmehr auch beim Hydrocarotin gefunden habe. Hier zeigt sie jedoch bloß das Benzoat, während das Acetat davon frei ist, was zur bequemen Unterscheidung dieser beiden Cholesterine benutzt werden kann.«

Die Farbenerscheinungen bei Cholesterylpropionat, welches ich Herrn Professor Scholl verdanke, sind ähnlich wie diejenigen beim Acetat. Aus der fließend kristallinischen Modifikation bilden sich beim Erstarren nebeneinander zwei verschiedene feste Modifikationen, die eine und zwar die labile von niedrigerem Schmelzpunkt in schönen Sphärokristallen, welche bei dünneren Präparaten zwischen gekreuzten Nikols als graue kreisförmige Flecke mit schwarzem Kreuz erscheinen, während die daneben in Form vielfach zu Büscheln verzweigter Nadeln erscheinende stabile Modifikation prächtige Polarisationsfarben zeigt. Infolge dieser bunten Mannigfaltigkeit bildet die Substanz ein hervorragendes Demonstrationspräparat, besonders für subjektive Beobachtung.

---

[1] Möglicherweise kommen dabei auch die von Christiansen (Wiedem. Ann. 23, p. 298, 1884) beobachteten Phänomene in Betracht, insofern die Dispersion für verschiedene Lagen der Schwingungsrichtung verschieden sein kann.

[2] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 102, 1877. Auch hier nicht beschriebene Beobachtungen bei Glaubersalz und Selen kamen in Betracht.

[3] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 5, p. 237, 1901.

[4] Fr. Reinitzer, Über Hydrokarotin und Karotin. Wien. Sitzgsber. d. Akad. d. Wiss. 94, p. 719, 1886.

9. Oberflächenspannung.

Oben (S. 32) wurde darauf hingewiesen, daß die Oberflächenspannung frei in der Lösung schwimmender fließender Kristalle nicht ausreicht, dieselben zu einem Tropfen zusammenzudrücken, wie es der Fall sein müßte, wenn keine widerstrebende Elastizitat vorhanden, d. h. der Aggregatzustand nicht der feste, sondern der flüssige wäre.

Anders würden sich die Kristalle verhalten, wenn es möglich wäre, sie freischwebend in der Luft oder im Vakuum zu erhalten. Die Oberflächenspannung an der Grenze gegen Luft oder gegen den leeren Raum ist weitaus größer als diejenige gegen die Lösung, so daß Überwindung der elastischen Kräfte recht wohl denkbar wäre.

Einen Fall, welcher zwischen diesen beiden liegt, bildet die Ausscheidung eines Kristalles an der freien Oberfläche der Lösung oder an der Oberfläche einer in der Lösung befindlichen Luftblase.

Die Erscheinungen, welche sich bei der Ausscheidung eines Flüssigkeitstropfens unter gleichen Umständen zeigen, sind durch die bekannten Gesetze der Oberflächenspannung bestimmt.

Berühren sich zwei Flüssigkeiten, so müssen infolge der Oberflächenspannungen an der Grenzlinie konstante Randwinkel auftreten, welche, wie zuerst F. E. Neumann zeigte (1859), mit den Kapillarkonstanten (Oberflächenspannungen) in einfacher Beziehung stehen. Konstruiert man ein Dreieck, dessen Seiten proportional sind den Kapillarkonstanten der drei zusammenstoßenden Grenzflächen, so sind die Außenwinkel dieses Dreiecks die gesuchten Randwinkel.

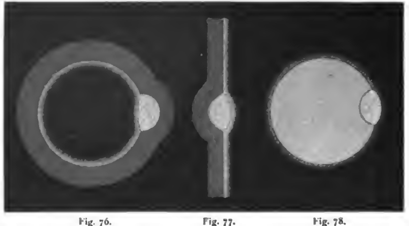


Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

Mikroskopisch läßt sich die Bildung der Gleichgewichtsfiguren mit konstanten Randwinkeln in manchen Fällen sehr schön beobachten, doch wirkt meist die Nähe der beiden Glasplatten, welche die Flüssigkeiten oben und unten einschließen, zu störend, um genaue Messungen zu gestatten. In den Figg. 76—78 sind die typischen Fälle zusammengestellt. Bei Fig. 76 bildet die Luft eine Blase, bei Fig. 77 ist die Grenze der Luft eben, und bei Fig. 78 umgibt die Luft die Flüssigkeiten ringsum.

Zur Beobachtung der analogen Erscheinungen bei fließenden Kristallen eignet sich besonders Vorländers p-Azoxybenzoesäureäthylester.

Kommt einer der nadelförmigen Kristalle (etwa getrieben durch die infolge von Temperaturdifferenz der unteren und oberen Seite in der Nähe von Luftblasen stets vorhandene Kontaktbewegung) mit der Spitze mit der Luftblase in Berührung, so daß seine Längsrichtung zur Oberfläche derselben senkrecht steht, so beginnt er sich an der Berührungsstelle, wie die Figuren (79a—d) zeigen, alsbald zu verbreitern, während die Masse des Kristalles nachrückt, so daß dieser schließlich eine der Luftblase mit breiter Basis aufgesetzte Pyramide mit gekrümmten Seitenflächen darstellt.

Diese Ausbreitung und Verzerrung des Kristalles erfolgt derart, daß die Auslöschungsrichtungen überall senkrecht zur Oberfläche der Blase stehen und ebenso die Streifung, welche stets der Längsrichtung der Kristalle entspricht.

Diese Erscheinung zeigt deutlich, daß die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Kristall und Luft etwas kleiner ist als die zwischen Lösung und Luft.

a b c d

Fig. 79.

Bildet sich also ein Kristall an der freien Oberfläche der geschmolzenen Masse, wie es bei Präparaten ohne Deckglas infolge der abkühlenden Wirkung der Luft an der Oberfläche der Fall ist, so muß sich derselbe zu einer Linse von kreisförmigem Umriß ausbreiten und zwischen gekreuzten Nikols dunkel bleiben, weil die optische Achse, welche mit der Längsrichtung der Kristalle zusammenfällt, senkrecht

zur Oberfläche steht. Der Versuch bestätigt diese Konsequenz, und zwar sieht man zuweilen solche Linsen von sehr großer Ausdehnung entstehen, welche wie eine nur schwer sichtbare und auch bei gekreuzten Nikols nicht hervortretende Haut die Flüssigkeit bedecken.

Infolge der Störungen durch Wirbelbewegungen bei stärkeren Temperaturdifferenzen behalten diese Linsen und Häute ihre scheinbar isotrope Beschaffenheit nicht, sie erfüllen sich vielmehr alsbald scheinbar mit zahllosen Tropfen, welche zwischen gekreuzten Nikols sich wie Sphärokristalle verhalten oder zwei dunkle Büschel zeigen und in Wirklichkeit nichts anderes sind als Stellen mit gestörter Struktur, deren optisches Verhalten ganz dem der oben S. 40 besprochenen Störungen mit kreisförmigem Umriß entspricht. In der Mitte der Linsen, d. h. an Stellen größerer Dicke, ist der Durchmesser der scheinbaren Sphärokristalle am größten, gegen den Rand hin wird er allmählich kleiner, und der äußerste (hyaline) Saum erscheint ganz frei davon, bleibt also zwischen gekreuzten Nikols dunkel (Fig. 80).

Bei weit ausgedehnten Häuten treten solche Größenunterschiede nicht hervor, die Sphärolithe sind von durchaus gleicher Größe, und da sie sich dicht aneinander anreihen, entsteht eine regelmäßige Struktur, welche etwa an die Oberfläche eines Insektenauges erinnert (Fig. 81). Eine Bildung von quadratischen schachbrettartigen Mustern, wie sie oben (S. 41) besprochen wurde, findet in diesem Falle nicht statt.

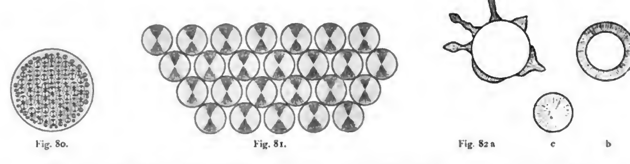


Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82 a c b

Könnte man die Bildung der besprochenen Linsen von der Seite betrachten, so würde jede Linse einem der Flüssigkeitsoberfläche angelagerten Kristall entsprechen. Auch bei Luftblasen kann man in der Regel die gleichzeitige Anlagerung mehrerer Kristalle, wie Fig. 82a zeigt, beobachten, welche sich gegenseitig nicht stören, solange sie durch freie Stellen der Oberfläche getrennt sind. Kommen aber diese Kristalle gegenseitig in Berührung, so fließen sie zusammen, und die Blase scheint von einem Ringkristall umgeben (Fig. 82b).

Ist die Blase keine Luftblase, sondern eine Dampfblase, welche bei fortschreitender Abkühlung sich verdichtet oder verschwindet, so kontrahiert sich der hohlkugelförmige Kristall zu einem massiven Sphärokristall (Fig. 82c).

Kommt ein Kristall nicht mit der Spitze, sondern mit einer Seitenfläche mit der Luftblase in Berührung, so tritt eine Ausbreitung nicht ein, der Kristall bleibt vollkommen unverändert. Man kann hieraus scheinbar schließen, daß die Oberflächenspannung an den Seiten-(Prismen-)Flächen größer ist als an der Spitze (Basis). Da nun aber Kristalle vorkommen, an welchen die Basis wirklich ausgebildet ist, und das Gleichgewicht eines Flüssigkeitstropfens erfordert, daß die Oberflächenspannung an allen Stellen der Oberfläche dieselbe ist, so wäre weiter zu schließen, daß die Verschiedenheit der Oberflächenspannungen der verschiedenen Flächen eines Kristalles kompensiert wird durch die vorhandenen elastischen Kräfte.

Bei einem Sphärokristall wie Fig. 82c ist diese Verschiedenheit nicht vorhanden, er stellt somit ebenfalls eine Gleichgewichtslage der Moleküle dar, und zwar mit geringerer Oberflächenenergie.

Insofern eine Störung des Gefüges bei dem polyedrischen Kristall das Gleichgewicht zwischen den elastischen Kräften und der Oberflächenspannung stören muß, so daß ein Umkippen in die sphärolithische Gleichgewichtslage eintreten muß, kann man die polyedrische Form als labil gegenüber der sphärolithischen bezeichnen. Vermutlich ist die Leichtigkeit, mit welcher sphärolithische Störungen, wie eben beschrieben, auftreten, auf diese Ursache zurückzuführen. Immerhin ist diese verschiedene Stabilität nicht vergleichbar derjenigen polymorpher Modifikationen oder des amorphen und kristallisierten Zustandes, da es sich lediglich um eine Deformation handelt, Löslichkeit und Schmelzpunkt für die polyedrische und sphäroithische Form somit identisch sein müssen. Ebensowenig könnte etwa ein Aggregat kleiner Tropfen als labile Modifikation einem einzigen großen Tropfen gegenübergestellt werden, obschon die Oberflächenenergie die Tendenz hat kleiner zu werden.

Auf diese Verschiedenheit der Stabilität beider Formen dürfte auch die eigentümliche Erscheinung zurückzuführen sein, daß die langen Bänder, in welche sich, wie oben (S. 36) beschrieben, ein fließender Kristall durch Ver-

schieben des Deckglases auf dem Objektträger auseinanderzerren läßt, entweder schon während der Entstehung oder nach mehr oder minder langer Zeit in aneinandergereihte Sphärokristalle auflösen. Fig. 6, Taf. IX zeigt eine Anhäufung solcher Ketten von Sphärokristallen bei ölsaurem Ammoniak.

Möglicherweise ist aber die Steifigkeit, welche ein mit der Seite gegen eine Luftblase herangetriebener fließender Kristall zeigt, auch teilweise eine Folge der Verschiedenheit der Plastizität nach verschiedenen Richtungen. Es wäre dann zu schließen, daß die Kraft, welche erforderlich ist, den Kristall der Quere nach auseinander zu zerren, sehr viel geringer ist, als diejenige, welche zur Biegung erforderlich ist.

Würde es gelingen, einen langen nadelförmigen Kristall durch passende Bewegung der Flüssigkeit ganz um eine Luftblase herumzubiegen, bis die Enden miteinander in Berührung kommen, so erhielte man das Kuriosum eines ringförmigen Kristalles, welches erinnert an ähnliche Kuriosa, die man erhalten hat durch Aneinanderheilen der beiden Enden eines Wurmes, wodurch ein ringförmiger Wurm erhalten wurde; und ebenso wie ein solcher ringförmiger Wurm ohne Schädigung an einer beliebigen Stelle aufgeschnitten werden kann und dann wieder zu einem Wurm von normaler Gestalt ausheilt, so könnte auch ein solcher Ringkristall durch Zerschneiden an einer beliebigen Stelle als bald wieder in einen normalen Kristall übergeführt werden.

Das Bestreben der Kristalle, sich so anzuordnen oder ihre Struktur so abzuändern, daß allenthalben die optische Achse senkrecht zur Oberfläche steht, scheint auch in Beziehung zu stehen zu analogen Beobachtungen, welche man beim Gefrieren des Wassers gemacht hat. Klocke[1] berichtet hierüber:

»Die neueste Arbeit über die optische Struktur des Eises von Bertin[2] lieferte das interessante Resultat, daß zwischen der Richtung, in welcher die Erkaltung des Wassers beim Gefrieren stattfindet, und der optischen Orientierung des entstehenden Eises eine Beziehung besteht, und zwar daß ganz allgemein die optische Achse desselben senkrecht zu der Fläche gestellt sei, von der die Erkaltung ausgehe. Bei Wiederholung der Bertinschen Versuche fand ich das von ihm aufgestellte Gesetz durchaus bestätigt, auch in einem Falle, wo Bertin kein orientiertes Eis bekam, nämlich beim Gefrieren des Wassers in Formen mittels einer Kältemischung.

Was die Veranlassung zu der nicht gesetzmäßigen Orientierung dieser vereinzelten Eisindividuen sein mag, ist nicht ersichtlich. Ich vermutete, daß sich diese Nadeln vielleicht an einzelne fremde Körperchen ansetzen und noch vor dem gänzlichen Erstarren der Oberfläche gebildet wurden. Als ich aber absichtlich kleine Holzstückchen auf Wasser schwimmen ließ, froren dieselben einfach in die regelmäßige Eisplatte ein, ohne, wie ich erwartet hatte, zum Ansatzpunkt für abweichend orientierte Nadeln zu werden.«

G. Rose[3] fand, daß bei Ausscheidung von Gold aus Mischungen von Goldlösung mit Oxalsäure die Goldkriställchen sich alle mit einer Oktaederfläche an die Glaswände des Gefäßes ansetzten.

Sehr auffällig zeigen sich ähnliche Erscheinungen auch bei der fließend kristallinischen Modifikation des ölsauren Ammoniaks (Fig. 2 u. 3, Taf. IX). Dünne Schichten, welche durch homöotropische Zerrung Faserstruktur angenommen haben, oder netzartige Gebilde, wie sie die Fig. 2—4 Taf. VIII zeigen, welche zwischen gekreuzten Nikols infolge ihrer Struktur hell in den buntesten Farben erscheinen, sind, wenn man sie einige Tage sich selbst überläßt, scheinbar isotrop geworden, denn sie bleiben beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols durchaus dunkel. Diese Isotropie ist indes nur eine scheinbare und dadurch bedingt, daß sich die optischen Achsen allenthalben senkrecht zur Glasfläche gerichtet haben. Es genügt ein kurzer Ruck am Deckglas, um die Doppelbrechung in ihrer vollen Stärke wieder herzustellen. An den Rändern, wo die Substanz den Glasflächen nicht anliegt, bleibt die Doppelbrechung natürlich bestehen, doch erscheinen auch hier, nicht nur wenn Luft das angrenzende Medium ist, sondern auch bei vereinzelten von Lösung umgebenen Massen, die optischen Achsen der Moleküle allenthalben senkrecht zu den Umrissen, wie Fig. 83 andeutet. Bei derartigen Präparaten tritt also zwischen gekreuzten Nikols nur der Rand hellleuchtend hervor, und dieser auch nur da, wo die Richtung der Molekülachsen mit einer der Schwingungsrichtungen des Nikols übereinstimmt. Hebt man in diesem Falle das Deckglas etwas oder drückt es stark herunter, so entstehen an einzelnen Stellen, wo sich Staubteilchen, Luftbläschen u. dgl. an das Glas angesetzt haben, Störungen der Struktur, wie sie Fig. 84 andeutet. Um die betreffende Stelle bildet sich gewissermaßen ein halber Sphärokristall, welcher auch, wie ein wirklicher, ein schwarzes Kreuz zeigt (vgl. Fig. 72b).

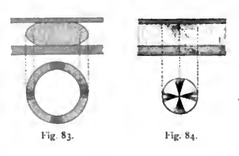


Fig. 83. Fig. 84.

[1] Klocke, N. Jahrb. f. Min. 1879, p. 272.
[2] Bertin, Ann. chim. phys. (5), 1878, 13, p. 283.
[3] G. Rose, Pogg. Ann. 73. 1848.

Im gewöhnlichen Lichte treten die in Fig. 84 dargestellten Strukturstörungen durch Lichtbrechung (besonders bei schiefer Beleuchtung oder im Schlierenapparat) als kreisrunde Flecke mit einem feinen dunklen Punkt in der Mitte (vgl. Fig. 62) hervor, welche einigermaßen mit kleinen durchsichtigen Tröpfchen Ähnlichkeit haben, indes durch den zentralen Punkt leicht von solchen zu unterscheiden sind. Zuweilen erscheint ein Präparat mit solchen scheinbaren Tröpfchen ganz besät. Bei einem Druck auf das Deckglas verschwinden sie, und beim Nachlassen kommen sie aufs neue zum Vorschein.

Einzelne nadelförmige Kristalle, welche mit Luftblasen in Berührung kommen, verhalten sich ebenso wie diejenigen des p- Azoxybenzoesäureäthylesters.

Größere Luftblasen, in einer zusammenhängenden Masse, umgeben sich als Teile der freien Oberfläche stets mit einem hellen Rand, auf welchem, wie bei Fig. 83, die zugehörigen Teile des schwarzen Kreuzes sichtbar werden.

Gleiches gilt auch für Cholesterylbenzoat und die verwandten Stoffe.

Erhitzt man Cholesterylpropionat bis zum Auftreten der isotropen Schmelze und läßt nun abkühlen, so erscheinen eigentümlicherweise die fließenden Kristalle zuerst an der Oberfläche etwa vorhandener Luftblasen. Zwischen gekreuzten Nikols umgeben sich also diese zuerst mit glänzenden Ringen, welche an jeder Stelle radial und tangential zur Umgrenzung auslöschen. Vermutlich beruht diese eigentümliche Wirkung der Luftblasen darauf, daß an deren Oberfläche (vielleicht infolge der Verdunstung eines flüchtigen Bestandteiles, welcher wie ein Lösungsmittel wirkt), größere Konzentration herrscht[1].

10. Ölige Streifen.

In Zusammenhang mit den eben besprochenen Erscheinungen steht die Bildung der zuerst von Reinitzer beobachteten und so benannten »öligen Streifen«, die besonders gut bei der fließend-kristallinischen Modifikation von Cholesterylbenzoat zu beobachten sind. Meine erste Abhandlung über fließende Kristalle[2] enthält folgende Mitteilung darüber:

»Der erste violette Schein, welcher dem Trübwerden vorhergeht, ist bedingt durch das Auftreten der ersten Anfänge der plastischen Kristalle. Sobald derselbe verschwunden ist, ist die ganze Masse in dieser Modifikation erstarrt oder richtiger kristallisiert, denn von Starrheit ist nichts zu bemerken. Beobachtet man unter dem Mikroskop mit aufgelegtem Deckglas, so tritt bald eine Strömung in der Masse ein, bedingt durch das da und dort erfolgende Entstehen der gewöhnlichen Kristalle, nämlich durch die damit verbundene Volumänderung, und diese Bewegung ist die Ursache, daß die plastischen Kristalle nun wieder zu schmelzen scheinen. In der Tat werden sie nur deformiert und bilden eine homogen erscheinende, die Polarisationsebene des Lichtes ähnlich wie eine Übereinanderschichtung von Glimmerlamellen stark drehende (genauer elliptisch polarisiertes Licht erzeugende) und darum intensiv hellblau oder je nach den Umständen in den verschiedensten anderen Interferenzfarben erscheinende Schicht, welche da und dort, wo die Lage der Kristalle eine übereinstimmende geblieben ist, hell erscheint, somit durchzogen von hellen Streifen (Fig. 85), welche, weil scharf gegen den hellblauen Grund abgegrenzt, wie »ölige Streifen« einer völlig fremdartigen Flüssigkeit erscheinen und im allgemeinen immer die Richtung der gerade herrschenden Strömung angeben.«

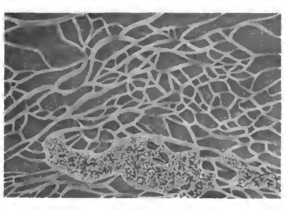


Fig. 85.

Künstlich kann man die öligen Streifen leicht hervorrufen, wenn man durch wiederholten Druck mittels einer Präpariernadel auf des Deckglas die Masse in Strömung bringt (Figg. 8, 9, 10 Taf. IX)[3] und Fig. 86.

Die Streifen besitzen einheitliche Auslöschung und werden dunkel, wenn ihre Längs- oder Querrichtung den Nikolhauptschnitten parallel ist. Sie sind indes nicht durchaus stabil, sondern zerfallen meist nach und nach in

[1] Vgl. auch die Beobachtungen von Kober, 1872 (O. Lehmann, Molekularphysik 1, p. 253, 1888) über die größere Konzentration von Zuckerlösung an der Oberfläche von Luftblasen.

[2] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, p. 472, 1889.

[3] Die Figg. 9 u. 10 entsprechen Gemischen des Acetats, Benzoats und Propionats von Cholesterin, welche bis zu sehr niedrigen Temperaturen fließend-kristallinisch bleiben und deshalb leichter untersucht werden können.

Sphärokristalle. Besonders auffallend läßt sich diese Neigung zum Zerfall beobachten bei ölsaurem Ammoniak, wobei die Streifen in ähnlicher Weise durch Bewegung des Deckglases hervorgerufen werden können (Fig. 7, Taf. IX). Immerhin lassen sich auch hier die Streifen Tage lang unverändert erhalten. Die Beobachtung ist aber schwierig und unsicher, weil gewöhnlich gleichzeitig Umwandlung der Substanz in eine andere weniger stark doppelbrechende Modifikation stattfindet. Diese Modifikation wird auch erhalten, wenn man bei Herstellung der Substanz etwas mehr Ammoniak verwendet. Sie vermag keine größeren polyedrischen Kristalle zu bilden, da wahrscheinlich beim Zusammenfließen der zunächst entstehenden winzigen Kriställchen die Oberflächenspannung die Oberhand gewinnt und das Ganze zu einer Kugel zusammendrückt.

Bei p Azoxybenzoesäureäthylester erhielt ich die öligen Streifen nur bei Präparaten, welche nicht mit einem Deckglas bedeckt waren.

Schenck[1] beobachtete eine hiermit in Zusammenhang stehende eigentümliche Erscheinung beim Ausfließen von Cholesterylbenzoat aus einer Kapillare. Er sagt: »In dem gebogenen Teil des Rohres, welches sich zwischen der Kapillare und der zweiten Kugel befindet, nimmt die Flüssigkeit eine bestimmte Struktur an, es lagern sich trübe und weniger trübe Schichten in regelmäßiger Weise übereinander, so daß das Ganze einen Anblick gewährt, der dem eines gegliederten Wurmes nicht unähnlich ist.«

Vermutlich sind die trüben Schichten solche, in welchen die Kristalle noch unverändert erhalten sind, während sie in den weniger trüben durch die Strömung deformiert wurden, entsprechend den verschiedenen Teilen der Fig. 85 (S. 48).



Fig. 86.

11. Künstliche Färbung.

Ebenso wie andere Kristalle, vermögen auch fließende Kristalle fremde Stoffe, insbesondere Farbstoffe, regelmäßig orientiert in sich aufzunehmen. Speziell gelang es mir, bei ölsaurem Ammoniak künstlichen Dichroismus zu erzeugen. Man kann die Erscheinung besonders deutlich beobachten, wenn man der Lösung Magdalarot oder Fuchsin zusetzt. Diese Farbstoffe werden von den Kristallen in sehr erheblichem Maße aufgenommen, wenn man ihre Löslichkeit durch Zusatz von Mandelöl so weit vermindert, daß sich nahezu ein Farbstoffniederschlag bildet. Die Kristalle erscheinen dann intensiv rot auf weißem Grunde. Verwendet man zur Beleuchtung polarisiertes Licht und dreht den Objekttisch einmal herum, so erscheinen die Kristalle in zwei entgegengesetzten Stellungen völlig farblos (Fig. 1 Taf. IX)[2], in den zwei um 90 Grad von diesen abstehenden dunkelrot. Dieser Dichroismus kann nur erklärt werden dadurch, daß ungeachtet der Weichheit der Substanz die Moleküle des Magdalarots durch die Richtkraft der Kristallmoleküle zu paralleler Einlagerung gezwungen werden.

Anilinviolett wird ebenfalls aufgenommen, doch erscheinen dann die Kristalle, wenn die Schwingungsebene parallel zur Längsrichtung ist, rot, während sie im vorigen Falle farblos waren, und blau bei dazu senkrechter Lage. Auf der Basis liegende, also nicht doppelt brechende Kristalle erscheinen blaugrün.

Modebraun färbte ebenfalls dichroitisch, ähnlich wie Fuchsin, d. h. farblos für Schwingungen parallel der Längsrichtung und braun für solche senkrecht dazu.

Eosin färbte intensiv, doch nur schwach dichroitisch. Für Schwingungen parallel der Längsrichtung erschienen die Kristalle blasser, mehr rosa gefärbt, für die dazu senkrechte Lage intensiver, mehr gelblich rot.

Zusammenfließen der Kristalle und Deformation derselben hatte auf den Dichroismus keinen weiteren Einfluß. Durch Hin- und Herschieben des Deckglases in derselben Richtung konnte man leicht bewirken, daß große Flächen ebenso wie einheitliche Auslöschung (Homöotropie), auch einheitlichen Dichroismus zeigten[3].

Ist ein Sphärokristall mit Magdalarot gefärbt, so weist er entsprechend im polarisierten Lichte zwei rote und zwei farblose Quadranten auf. Allgemein erschienen bei ölsaurem Ammoniak die fließend weichen Kristalle in derjenigen Stellung, in welcher die Konturen nur undeutlich hervortreten, d. h. der Brechungsexponent nahezu gleich dem der Lösung ist, ungefähr gleich stark gefärbt wie die umgebende Lösung, in der dazu senkrechten Stellung, in welcher die Umrisse verhältnismäßig scharf sichtbar sind, dagegen nahezu farblos.

Versuche mit Alizarin, Alkannin und Vesuvin ergaben keine Färbung.

[1] Schenck, Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten II. Zeitschr. f. phys. Chem. 27, p. 170, 1898.

[2] Die Lösung war bei Herstellung dieser Photographie nicht mehr rot, so daß der Farbenunterschied nicht deutlich hervortritt.

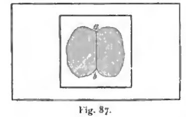
[3] Vgl. v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. 5, 284, 1879.

Daß auch farblose Substanzen aufgenommen werden können, speziell Zersetzungsprodukte, welche sich bei starkem Erhitzen von Cholesterylbenzoat bilden, scheint daraus hervorzugehen, daß sich nach Beobachtungen von Reinitzer die Umwandlungstemperatur der fließend kristallinischen Modifikation dieser Substanz in die feste so weit erniedrigen läßt, daß erstere bis zu gewöhnlicher Temperatur abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren. Er schreibt hierüber (l. c.):

»Bei stärkerem Erhitzen wird es gelb und erstarrt dann nach dem Auskühlen teilweise glasig. In diesem Zustande kann man in ihm (wie beim Acetat) durch rasches Abkühlen die Farbenerscheinung bei gewöhnlicher Temperatur dauernd erhalten«.

12. Mischkristalle.

Bei der Ähnlichkeit der fließenden Kristalle von ölsaurem Cholesterin und ölsaurem Ammoniak lag die Vermutung nahe, es ließen sich vielleicht isomorphe Mischkristalle beider Substanzen herstellen. Diese Vermutung bestätigte sich indes nicht, denn wurden unter demselben Deckglas Schmelzen der beiden Substanzen in Kontakt gebracht (Fig. 87)[1], so bildeten sich in der Mischzone *ab* nur ganz winzige Kriställchen, auch blieb dieselbe länger flüssig die Schmelze der reinen Substanzen, wie dies bekanntlich auch bei Schmelzflüssen und Lösungen, welche nicht isomorphe feste Kristalle ausscheiden, eintritt. Gleiches zeigte sich, wenn das ölsaure Ammoniak durch Cholesterylbenzoat oder Acetat ersetzt wurde. Ein vollkommen sicherer Schluß auf Mangel an Isomorphie läßt sich allerdings daraus nicht ziehen. So schreibt Retgers:


Fig. 87.

»Isomorphe Mischkristalle sind oft bedeutend kleiner als die Kristalle der reinen Endglieder. Sehr gut läßt sich dies bei Mischkristallen von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ beobachten; schon Wyrouboff (B. S. M. **2**, p. 97, 1879) beobachtete diese Tatsache. Bei etwa 30%igen $(NH_4)_2SO_4$ waren seine Mischkristalle schon so klein, daß sie nicht mehr zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels brauchbar waren. Noch viel stärker tritt die Erscheinung bei KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$ auf. Hier bilden die reinen Endglieder schöne große Kristalle; schon bei geringer Beimischung des anderen Salzes werden sie viel kleiner, und schließlich treten sie nur wie warzenförmige Krüppelformen auf. Natürlich braucht die Erscheinung, welche wahrscheinlich auf einer Differenz (im Winkel oder Volumen) der Kristallmoleküle beider Komponenten beruht, nicht immer aufzutreten. Isomorphe Mischkristalle, deren beide Komponenten ähnliche Kristalle besitzen, zeigen natürlich gleiche Größe wie die Kristalle der Endglieder (z. B. Kobalt und Eisenvitriol; Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, p. 556).« Ähnliche Beobachtungen über die auffallende Kleinheit der Mischkristalle von Salpeter und salpetersaurem Ammoniak hatte ich selbst schon früher gemacht[2].

Ganz wie das ölsaure Ammoniak verhält sich das ölsaure Kali. Auch bei diesem zeigt nur die trübe sirupartige (unter Umständen ebenfalls im Handel zu erhaltende) Modifikation die fließenden Kristalle, die sich von denen der Ammoniakverbindung nur durch geringere Größe unterscheiden, während die häufiger im Handel zu erhaltende festere Modifikation (etwa von der Konsistenz des Stearins) die Erscheinung nicht zeigt.

Versuche, Mischkristalle zwischen ölsaurem Kali und ölsaurem Ammoniak herzustellen, ergaben, wie im obigen Falle, daß, wenn man die reinen Substanzen in Kontakt bringt, alsdann durch Erwärmen zur Auflösung zwingt und wieder abkühlen läßt, in der Mischzone noch lange keine Kristallisation stattfindet, während zu beiden Seiten derselben sich bereits reichlich Kristalle ausgeschieden haben. Die Dimensionen der Kristalle in der Mischzone scheinen wie im genannten Falle kleiner zu sein als die der reinen Substanzen.

Über Mischungen von Cholesterylacetat und Benzoat hat bereits Reinitzer Beobachtungen gemacht. Er schreibt: »Bei Mischungen von Cholesterylacetat und Benzoat konnte die flüssig kristallinische Modifikation, wie zu erwarten, auch unterhalb der Umwandlungstemperaturen der reinen Substanzen, ja sogar überkühlt bis zu gewöhnlicher Temperatur erhalten bleiben und zeigte die merkwürdigen Farbenerscheinungen in sehr schöner Weise«.

Bei eigenen Untersuchungen im polarisierten Lichte, auf welche bereits oben (S. 43) hingewiesen wurde, fand ich, wenn die Nikols unter bestimmtem Winkel gegeneinander festgestellt und nun das Präparat der Abkühlung überlassen wurde, folgende Reihenfolgen von Farben[3], welche sich natürlich nur auf das betreffende Präparat beziehen:

[1] Siehe O. Lehmann, Kristallanalyse. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1891, p. 9.

[2] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, p. 109, 1877. Mischkristalle der einander entsprechenden rhombischen Modifikationen treten als kleine rundliche Körner auf, während die ganz oder nahezu reinen Substanzen nadelförmig kristallisieren.

[3] 90° = gekreuzte Nikols. 0° = Drehung des Analysators um 90° nach links. 180° = Drehung des Analysators um 90° nach rechts.

50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
hellgrau	grau	grau	fast schwarz	schwarz	fast schwarz	grau	grau	hellgrün
blaßgelblichgrün	blaßblau	bläulich	blau	blau	violett	gelbbraun	gelblich	gelblich
grünlich	grunlich	grün	grünblau	grunblau	blau	blaßviolett	rosa	blaßrosa
blaßrötlichgelb	gelbgrün	gelbgrün	grün	grün	blaugrün	violett	violett	blaßviolett
blaßrosa	gelbrot	gelbrot	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün	blau	hellblau	blaßblau
blaßbläulich	bläulichrot	rot	intensiv rot	rotgelb	blaßrotgelb	blaßgelbgrün	blaßgrünlich	ebenso

Zwischen 50 und 130° waren die Farben nur blaß und zeigten wenig Unterschiede, wie denn schon die in der Tabelle angeführten Farben für 50 und 130° nahezu dieselben sind.

Dasselbe Präparat in gewöhnlichem Lichte betrachtet, zeigte folgende Farben: im durchfallenden Licht: weiß, gelblich, rosa, bläulich; im auffallenden: schwarz, violett, blau, gelbgrün.

Wie zu erwarten hängen die Farben auch von der Dicke der Schicht ab. So z. B. zeigte eine keilförmige Schicht bei einer Stellung des Analysators am dickeren Ende rot, in der Mitte gelb, an der dünnsten Stelle grün, bei einer anderen Stellung des Analysators beziehungsweise grün, blau und violett. Sehr dicke Schichten erscheinen immer schön rosenrot bis karminrot, wobei die Stellung des Analysators, überhaupt die Anwendung von polarisiertem Licht oder natürlichem gleichgültig wird.

Bei dem reinen Acetat sind die ersten Reihen der angeführten Farbenerscheinungen nicht zu beobachten, gewöhnlich nur die letzte. Dieselbe bleibt aber nicht wie bei der Mischung mit Benzoat lange Zeit dauernd erhalten, sondern geht immer mehr zurück, das Rot wird dunkler und tritt nicht bei 80°, sondern nahe 90°, d. h. bei gerade gekreuzten Nikols auf und blasses Blau bei parallelen, ja schließlich tritt bei gekreuzten Nikols völlige Auslöschung ein und bei parallelen völlige Erhellung. Die Masse ist dann sehr zähe, harzig geworden und die Sphärokristalle wachsen darin nur noch langsam fort.

Die Messungen der Drehung von monochromatischem Licht ergaben in diesem Falle wegen der Vergänglichkeit der Erscheinung nur sehr unsichere Resultate. Sie lassen darauf schließen, daß rotes Licht zunächst nach links bis etwa 7° gedreht wird, dann allmählich zur Nulllage zurückkehrt, blaues ebenso, doch erheblich langsamer, so daß eine wechselnde und allmählich abnehmende Dispersion von einigen Graden entsteht.

Mischungen von Cholesterylpropionat mit Benzoat oder Benzoat und Acetat eventuell auch mit Zusatz von Oleat blieben bei passendem Mischungsverhältnis bis zu gewöhnlicher Temperatur leicht beweglich flüssig und zeigten beim Abkühlen sowie auch beim Erwärmen die prächtigsten Farbenerscheinungen. Solche dürften also zu eingehenderen Untersuchungen besonders geeignet sein.

13. Erzwungene Orientierung.

Bei enantiotroper Umwandlung zeigt sich, soweit meine Beobachtungen reichen, ziemlich allgemein die Erscheinung, die ich zuerst bei salpetersaurem Ammoniak wahrgenommen hatte[1], daß die neu auftretende Modifikation, regelmäßig orientiert ist gegen die ursprüngliche. Sehr deutlich läßt sich diese Erscheinung auch bei der Umwandlung der festen Kristalle des p-Azoxybenzoesäureathylesters in die fließenden beobachten. Bringt man ein erstarrtes Präparat zwischen gekreuzte Nikols, so daß einzelne der Nadeln hell, andere dunkel erscheinen, und bewirkt nun durch Erwärmen die Umwandlung, so bleiben die Helligkeitsunterschiede, wenn auch in etwas anderer Stärke, erhalten und beim Drehen des Präparates erkennt man leicht, daß aus jedem einheitlichen festen Kristall ein einheitlicher flüssiger geworden ist, dessen Schwingungsrichtungen in bestimmter Beziehung zu denen des ersteren stehen. Eine genauere Feststellung dieser Beziehung habe ich bisher nicht ausführen können.

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 107, 1877.

II. Flüssige Kristalle.

1. Geschichtliches.

Die fließenden Kristalle, welche den Gegenstand der vorhergehenden Kapitel bilden, müssen aus Gründen, welche weiter unten besprochen werden, notwendig zu den festen Körpern gerechnet werden, obschon z. B. die Konsistenz des fließend kristallinischen Cholesterylbenzoats nicht viel von der des Olivenöls, einer unzweifelhaften Flüssigkeit, verschieden ist.

Gerade dieser Umstand legt die Frage nahe, ob es nicht auch Substanzen gibt, die wirklich flüssige Kristalle bilden können, solche, die freischwebend vollkommene Kugelgestalt annehmen und keine Spur von Verschiebungselastizität zeigen. Eine Antwort auf diese Frage konnte nur auf dem Wege der Erfahrung gewonnen werden, und ein glücklicher Zufall führte in der Tat bald zur Bejahung der Frage. Aufmerksam gemacht durch meine Untersuchungen über die Reinitzerschen Substanzen schrieb mir Herr Prof. Gattermann, damals in Heidelberg, am 14. Febr. 1890:

»Mit großem Interesse habe ich in dem 4. Hefte der Zeitschrift f. phys. Chemie Ihre Abhandlung ‚über fließende Kristalle' gelesen. Ich habe nämlich seit einiger Zeit mehrere Substanzen unter Händen, welche jene eigentümliche Erscheinung ebenfalls zeigen. Anfangs glaubte ich, ein Gemisch von mehreren Körpern vor mir zu haben, jedoch blieben die Eigenschaften nach häufigem Umkristallisieren konstant. Durch Ihre Abhandlung wurde mir Aufklärung.«

Die Substanzen, welche hier gemeint sind, und welche Herr Gattermann die Freundlichkeit hatte, mir zur Untersuchung zuzusenden, sind das p-Azoxyphenetol, flüssig kristallinisch von 134—165°, p-Azoxyanisol (116—134°) und das Äthylmethylazoxyanisol[1] (87—140°). Die Konstitutionsformeln sind der Reihe nach:

$$\begin{array}{lll}
C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}OC_2H_5\\ N\end{array} & C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}OCH_3\\ N\end{array} & C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}OCH_3\\ N\end{array}\\
\quad\quad\quad\;\; | \!>\! O & \quad\quad\quad\;\; | \!>\! O & \quad\quad\quad\;\; | \!>\! O\\
C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}N\\ OC_2H_5\end{array} & C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}N\\ OCH_3\end{array} & C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}N\\ OC_2H_5\end{array}
\end{array}$$

Das Ergebnis der Untersuchung, welches vorläufig in einigen kleinen Abhandlungen[2] publiziert wurde, war das, daß die fließend kristallinischen Modifikationen dieser Substanzen ganz unzweifelhaft flüssig sind, und zwar nicht nur als flüssige Kristalle bezeichnet werden dürfen, sondern so bezeichnet werden müssen.

Später fand Gattermann drei weitere Stoffe mit flüssig kristallinischen Modifikationen:

$$\begin{array}{l}C_6H_4\,.\,N = CH\,.\,C_6H_5\\ |\\ C_6H_4\,.\,N = CH\,.\,C_6H_5\end{array} + 2H_2O.$$

zu bezeichnen als: Condensationsprodukt aus Benzaldehyd und Benzidin (kristallinisch flüssig zwischen 234 und 260°).

$$\begin{array}{l}C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}OC_2H_5\\ CH = N\end{array}\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CH = N\\ OC_2H_5\end{array}\end{array} + 2H_2O$$

genannt: Azin des para-Oxäthylbenzaldehyds (kristallinisch flüssig zwischen 172 und 199°)

[1] Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, p. 1738, 1890.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 40, p. 401, 1890; 41, p. 325, 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. 5, p. 427, 1890.

und bei:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . CH_3 \\ | \\ C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

dem **Kondensationsprodukt aus p-Tolylaldehyd und Benzidin** (kristallinisch flüssig über 231°),

deren Verhalten mit dem der genannten, soweit meine nur vorläufigen Untersuchungen dies erkennen lassen, im wesentlichen übereinstimmt.

In neuester Zeit erhielt ich durch die Freundlichkeit des Herrn Bakhuis Roozeboom in Amsterdam ein weiteres, hierher gehörendes Präparat, welches sich vor den genannten dadurch auszeichnet, daß es farblos ist, die p-Methoxyzimmtsäure von van Romburgh[1]. Sie geht nach den mir (von Schenck) gemachten Angaben bei 170,6° in die trübe flüssig kristallinische Modifikation über und wird bei 186° klar (isotrop) flüssig[2].

Die Eigenschaften der Kristalltropfen, ihr Verhalten im polarisierten Licht, die Erscheinungen beim Zusammenfließen zweier oder mehrerer Tropfen sind ebenfalls ungefähr dieselben, wie beim Azoxyanisol und Azoxyphenetol.

Herrn Scholl verdanke ich ferner eine Probe von p-Azophenetol, welches nach Amerio[3] flüssig kristallinisch ist zwischen 149° und 160°[4]. Sie war nach Vorschrift dargestellt, zeigte sich aber in ihrem Verhalten dem Azoxyphenetol so ähnlich, daß ich keinen Unterschied entdecken konnte und alsbald auf die Vermutung kam, sie müsse vorwiegend aus Azoxyphenetol bestehen. Spätere Untersuchungen von Rotarski[5], sowie von Schenck und Eichwald[6] hatten in der Tat das Ergebnis, daß reines Azoxyphenetol bzw. Azoxyanisol nicht in flüssigen Kristallen auftritt. Nach Versuchen an mir von Gattermann und Rotarski überlassenen Präparaten kann ich dies bestätigen.

Das Verhalten aller der genannten Substanzen ist (abgesehen von der Verschiedenheit der Temperaturen) ein so ähnliches, daß ich mich im folgenden auf die Beschreibung der Erscheinungen bei Azoxyphenetol beschränken kann (bei Anisol z. B. sind die Tropfen nur unter gleichen Umständen größer als bei Phenetol). Die wenigen Fälle, in welchen sich Abweichungen der übrigen Substanzen zeigen, sollen dann an geeigneter Stelle angeführt werden.

2. Definition.

Schmilzt man einige Kriställchen des zu untersuchenden Präparates auf einem reinen Objektträger, bedeckt sie mit einem ebenfalls gut gereinigten Deckglas, kühlt wieder ab bis zur Kristallisation und erwärmt dann abermals unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols, so tritt bei 134° plötzliche Umwandlung in andere, stark doppeltbrechende Kristalle ein, welche bei Abkühlung wieder rückgängig wird und in jeder Hinsicht der Umwandlung in eine enantiotrope Modifikation gleicht. Man überzeugt sich nun aber leicht durch Niederdrücken des Deckglases mit einer Präpariernadel, daß die neuentstandenen Kristalle, welche in ihren Umrissen ebenso wie die des p-Azoxybenzoesäureäthylesters die früher vorhandenen nachahmen und wie andere Kristalle beim Drehen um 360° viermal hell und dunkel werden, und zwar so, daß die Auslöschungsrichtungen regelmäßig orientiert sind gegen die der früheren Kristalle, nicht fest, sondern flüssig sind. Erwärmt man weiter, so kommen sie bei 165° scheinbar zum Schmelzen, d. h. sie verwandeln sich in die nicht doppeltbrechende gewöhnliche flüssige Modifikation.

Zu bemerken ist, daß meist nicht völlige Auslöschung, sondern elliptische oder zirkulare Polarisation ähnlich wie bei Cholesterylbenzoat etc. eintritt, wenn die Präparate ziemlich dick sind, weil sich leicht die Schichten übereinander verschieben, und die Masse überhaupt nicht in gleicher Weise homogen ist bezüglich der Molekularstruktur wie ein fester Kristall, was sich auch dadurch bemerkbar macht, daß selbst dünne Schichten mit freiem Auge betrachtet trüb erscheinen.

---

[1] van Romburgh, Versl. Kon. Akad. Amsterdam, 26. Mai 1900. Von Herrn Prof. Scholl wurde mir dieses Präparat in größerer Menge hergestellt, auch Herr Schenck sandte mir eine Probe des von ihm untersuchten Präparates.

[2] Herr Schenck teilte mir während des Druckes (am 28. November 1903) brieflich mit, daß er auch bei dem von Münch aufgefundenen farblosen, zwischen 125,5° und 138° flüssig-kristallinischen p-Diacetylstilbenchlorid

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C_2H_3O \\ | \\ C-Cl \\ \| \\ C-H \\ | \\ C_6H_4-C_2H_3O \end{array} \quad \text{und der Mischverbindung} \quad \begin{array}{l} C_6H_4=OCH_3 \\ | \\ N \\ | > O \\ N \\ | \\ C_6H_4=OC_2H_5 \end{array} \quad \text{sowie bei Methoxyzimmtsäure} \quad \begin{array}{l} C_6H_4OCH_3 \\ | \\ C-H \\ \| \\ C-H \\ | \\ CO-OH \end{array}$$

Untersuchungen ausgeführt habe. Eine mir übersandte Probe des p-Diacetylstilbenchlorids verhielt sich in der Tat ganz ähnlich wie Azoxyanisol und dürfte sich zu eingehenderen Untersuchungen besser eignen wie dieses.

[3] Amerio, N. Cim. (5) 2, p. 281, 1901 (Beibl. 27, p. 25, 1903.)

[4] Nach Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1652, wird es flüssig bei 157°, klar bei 160°.

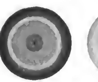
[5] Rotarski, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3158, 1903.

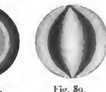
[6] Schenck und Eichwald, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3873, 1903.

Beseitigt man die Adhäsion zwischen Azoxyphenetol und Glas dadurch, daß man dem Präparat eine Spur Öl (oder Kolophonium) zusetzt, welches sich als dünne Schicht an die Glasflachen anlegt, so vermögen die Moleküle nach dem Übergang in die flüssig kristallinische Modifikation ihre Stellung nicht mehr zu bewahren, und die Masse sucht sich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in Tropfen zusammenzuziehen. Nimmt man reichlicher Öl, so kann man einzelne freie Tropfen bekommen[1].

Bei Ausführung des Versuchs hält man zweckmäßig die Temperatur durch die untergesetzte kleine Flamme des Kristallisationsmikroskops etwas über dem Schmelzpunkt der flüssigen Kristalle und erniedrigt sie durch Aufblasen des Luftstromes bis zur Ausscheidung vereinzelter kleiner Kristalltropfen. Notwendig ist auch, daß der Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas hinreichende Höhe hat, um ihre Ausbildung nicht zu beeinträchtigen. Die Vergrößerung muß etwa 300—700fach sein.

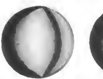
Im Gegensatz zu den zusammenhängenden Massen, welche stets Aggregate vieler Individuen sind, erscheinen solche einfache »Kristalltropfen« nicht trübe, sondern durchaus klar, ebenso wie andere Kristalle. Von den gewöhnlichen Flüssigkeitströpfchen lassen sie sich ohne weiteres dadurch unterscheiden, daß sie im Inneren eine eigentümliche Schattierung zeigen, nämlich, falls sie sich in dem Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas frei bewegen können, und die Temperaturdifferenz unten und oben möglichst gering ist, einen dunkeln (bei geänderter Einstellung des Mikroskops hellen) Punkt in der Mitte, welcher von einem grauen Hof umgeben ist (Fig. 88[2] u. Taf. X Fig. 2, 3, 4, 6). Unmöglich ist es aber, Kristallindividuen mit polyedrischer Begrenzung oder auch nur einer Andeutung einer solchen zu erhalten.


Fig. 88.


Fig. 89.

Gelänge es auch, für einen Moment, einen solchen Kristall zu erhalten, so würde er sich sofort in einen Tropfen zusammenziehen, in welchem die Moleküle nicht mehr, wie in den festen Kristallen, parallel gestellt sind. Die Schattierungen sind ebenso wie die oben (S. 40) bei sphärolitischer Störung der Struktur fließender Kristalle beschriebenen nicht etwa durch entsprechende Gestaltung der Oberfläche bedingt, da bei beliebiger Drehung des Tropfens die Konturen immer als vollkommene Kreise erscheinen, es sind vielmehr optische Wirkungen der eigenartigen inneren Struktur, bedingt durch Ungleichmäßigkeit der Lichtbrechung, ähnlich wie sie bei ungleichmäßig beschaffenen amorphen Körpern als »Schlieren« bezeichnet werden. Wie solche können sie deshalb auch durch schiefe Beleuchtung besonders deutlich zum Ausdruck gebracht werden (Taf. X Fig. 5 u. 7).

Manche dieser Tröpfchen werden durch Strömungen in der umgebenden Flüssigkeit in Bewegung gebracht, und man kann an solchen deutlich sehen, daß bei Drehung um 90° um eine horizontale Achse die zentrale Schliere die Form von Fig. 89 annimmt, d. h. die einer auf der Kante stehenden, die Kugeloberfläche gerade berührenden Linse. Der dunkle Punkt in der ersten Stellung (ich nennne sie die erste Hauptstellung) entspricht der Achse der Linse in der anderen, der zweiten Hauptstellung. Die Übergangsstellungen zwischen diesen beiden Hauptstellungen erscheinen so, wie die Figg. 90—94 andeuten.


Fig. 90.

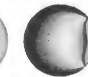
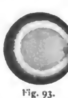
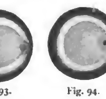

Fig. 91.


Fig. 92.


Fig. 93.


Fig. 94.

Mit welchem Rechte kann man diese Gebilde flüssig nennen?

Schon seit alten Zeiten hat man die Fähigkeit, Tropfen zu bilden, als das charakteristische Kennzeichen einer Flüssigkeit betrachtet. In Gehlers physikalischem Wörterbuch[3] z. B. heißt es:

»Das eigentliche Wesen des Flüssigkeitszustandes besteht darin, daß die flüssigen Körper Tropfen bilden . . . So wird man Wachs, Pech, Siegellack u. dgl. bloß erweicht nennen, wenn sie biegsam sind und einem äußeren Druck nachgeben; flüssig aber heißen sie, wenn Tropfen von ihnen herabfließen, obgleich diese oft bei unvollkommener Flüssigkeit und vorwaltender Zähigkeit der Körper keine runde, sondern eine längliche birnförmige Gestalt annehmen, wie namentlich bei den Glastropfen oder Glastränen beobachtet wird.«

[1] Ein anderes Mittel besteht darin, daß man kleine Partikelchen der Substanz mit gepulvertem Zucker mischt und erhitzt, bis dieser schmilzt, und die Partikelchen, welche darin unlöslich sind, in frei schwebende Tröpfchen der flüssig kristallinischen Modifikation übergehen. Gewisser Komplikationen wegen, die weiter unten besprochen werden, soll indes zunächst angenommen werden, daß nicht Zucker, sondern Mineralöl oder Kolophonium die Kristalltropfen umgebe.

[2] Diese und die folgenden in den Text gesetzten (nicht nach der Natur photographierten) Figuren sind kopiert nach den Tafeln meiner Abhandlung in den Ann. d. Phys. 2, 649. 1900, es war indes der Kosten wegen nicht möglich, dieselben (hier so wie) dort in Farben auszuführen.

[3] Gehlers physikalisches Wörterbuch, Leipzig, 1827. Bd. 4. p. 176.

In solcher Form ausgesprochen, ist die Definition allerdings unzulässig, denn die Oberflächenspannung eines festen Körpers gegen Luft ist immerhin relativ beträchtlich, und es läßt sich recht wohl denken, daß sie auch bei einem sehr weichen festen Körper, wie z. B. dem fließend kristallinischen Cholesterylbenzoat ausreichend sein könnte, die äußerst schwache Elastizität zu überwinden und anscheinend kugelrunde Tropfen zu erzeugen. Weitaus zuverlässiger ist die Prüfung, ob Tröpfchen der Substanz in einer spezifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebend vollkommene Kugelform annehmen, da hier die Oberflächenspannung nur sehr klein sein kann.

Bei den Kristallen der fließend kristallinischen Modifikation von Cholesterylbenzoat, welche so leicht fließen wie Olivenöl, ist dies, wie oben gezeigt, nicht der Fall; sie erscheinen eiförmig mit deutlich ausgeprägten Spitzen (Fig. 26 S. 34), müssen deshalb noch zu den festen Körpern gezählt werden.

Anders verhält es sich bei den Kristalltropfen des Azoxyphenetols. Ich habe mich durch Vergleich einer stark vergrößerten Photographie mit einer genau kreisförmig ausgedrehten Schablone davon überzeugt, daß nicht die geringste Abweichung von der Kugelgestalt, somit auch nicht die geringste Spur von (permanenter) Elastizität vorhanden ist. Die Kristalltropfen sind also unzweifelhaft flüssig.

Man könnte allerdings noch den Einwand machen, daß selbst p-Azoxybenzoesäureäthylester und ölsaures Ammoniak in kugelrunden Sphärokristallen auftreten können, die deshalb genau kugelförmig sind, weil sie radiale Faserstruktur besitzen und somit an allen Stellen der Oberfläche gleiche Beschaffenheit zeigen müssen. Die Darstellung der Kristalltropfen des Azoxyphenetols in zweiter Hauptstellung (Fig. 89) zeigt indes, daß hier von einer solchen gleichmäßigen Beschaffenheit rings um das Zentrum keine Rede sein kann.

Wollte man etwa noch den Einwand erheben, die Kontrolle der Kugelgestalt sei nicht genügend genau auszuführen, es könnten doch minimale Abweichungen vorhanden sein, so muß darauf geantwortet werden, daß eine so minimale Spur von Elastizität, welche verschwindend klein ist gegen die Oberflächenspannung, unmöglich die Aufrechterhaltung der kristallinischen Struktur, welche sich bei jeder Störung mit großer Energie momentan wiederherstellt, erklären kann. Dies ist um so weniger möglich, als die Oberflächenspannung der Tropfen selbst ganz minimal ist (genaue Messungen derselben habe ich freilich nicht ausgeführt, sondern nur Schätzungen nach dem Prinzip der Messung der Randwinkel bei drei aneinander grenzenden Flüssigkeiten[1]). Die Elastizität könnte also nur äußerst gering sein, so minimal, daß es dann gar nichts Merkwürdiges mehr hätte, wenn auch ideal vollkommene Flüssigkeiten kristallinische Struktur hätten. Die ganz unwahrscheinliche Annahme, daß eine überaus geringe, den feinsten Messmethoden sich entziehende Spur von Elastizität vorhanden wäre, würde also das Paradoxe der Erscheinung gar nicht beseitigen, vielmehr ihren Zweck ganz verfehlen, insofern sie die Unsicherheit schaffen würde, daß man gar keine Flüssigkeit mehr zuverlässig als flüssig bezeichnen könnte[2].

Eine äußerst genaue Prüfung ist übrigens noch dadurch möglich, daß man von einer größeren Menge der flüssig-kristallinischen Substanz, welche sich in einer schwarzen Schale befindet, und zur Verminderung der Oberflächenspannung von einer nicht damit mischbaren Flüssigkeit bedeckt ist, Sonnenlicht reflektieren läßt. Existiert keine Elastizitätsgrenze, so muß die Trennungsfläche völlig eben werden. Sind also keine Unebenheiten der Oberfläche infolge der durch Temperaturverschiedenheiten bedingten Strömungen vorhanden, so muß sich die Oberfläche als ein vollkommener Spiegel, wie ein sog. künstlicher Horizont verhalten.

Auch für den hartnäckigsten Zweifler dürfte die Flüssigkeitsnatur des fl.-k. Azoxyphenetols hervorgehen aus einer Beobachtung von Schenck[3], welche derselbe in folgenden Worten beschreibt:

»Es ergibt sich das ebenso merkwürdige als unerwartete Resultat, daß die flüssig-kristallinische Modifikation bei diesem Körper weniger zähe ist als die isotrope Flüssigkeit, obgleich sie innerhalb eines viel tiefer gelegenen Temperaturintervalles ihr Beständigkeitsgebiet hat, als die letztere. Es können also die flüssigen Kristalle unter Umständen beweglicher sein als die zugehörigen gewöhnlichen Flüssigkeiten[4].«

Die Einwendungen, die tatsächlich gemacht worden sind, beziehen sich in der Tat weniger auf den Flüssigkeitszustand, als auf die Homogenität der fraglichen Flüssigkeiten. Quincke[5] sagt, zunächst unter Bezugnahme auf das Cholesterylbenzoat:

»Alle die eben beschriebenen Erscheinungen erklären sich durch eine dünne Flüssigkeitschicht, die von der

[1] O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 255. 1888.

[2] Wir werden weiter unten auf die Definition des Flüssigkeitszustandes zurückkommen.

[3] Schenck, Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten, II. Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 171. 1898.

[4] Brieflich teilt mir Herr Schenck während des Druckes mit, daß er ganz allgemein eine größere Beweglichkeit der flüssig-kristallinischen Modifikationen konstatiert habe, insbesondere auch bei Methoxyzimmtsäure, p-Diacetylstilbenchlorid und der S. 52 u. 53 erwähnten ähnlich wie Azoxyanisol zusammengesetzten Mischverbindung. Nur bei p-Azoxybenzoesäureäthylester verhalten sich die fließenden Kristalle zäher als die isotrope Flüssigkeit.

[5] Quincke, Wied. Ann. 53. 614. 1894.

umgebenden Flüssigkeit verschieden und nicht mit dieser mischbar ist, sich aus der erkaltenden geschmolzenen Masse abgeschieden hat und als flüssige Haut die festen Kristalle umhüllt.« Ferner unter Bezugnahme auf Azoxyanisol (l. c. p. 616):

»Jedenfalls bilden sich beim Abkühlen mehrere Flüssigkeiten, deren gemeinschaftliche Grenzfläche eine Oberflächenspannung besitzt, wie die Grenzfläche von Ölsäure und Wasser. Umhüllt und benetzt die eine dieser Flüssigkeiten die vorhandenen festen Kristalle, so müssen die oben beschriebenen Erscheinungen auftreten.«

Wie man sieht, hält Quincke sowohl fließende wie flüssige Kristalle für breiartige Massen aus festen Kristallen und zwei Flüssigkeiten.

G. Tammann[1] ist der Ansicht, die Beobachtungen von F. Reinitzer und L. Gattermann über die Entstehung trüber Flüssigkeiten durch Schmelzen klarer Kristalle ließen sich dadurch erklären, daß die fraglichen Kristalle beim Erhitzen in ein Gemenge zweier flüssiger Phasen zerfallen, von welchen die eine in Form feinster Tröpfchen in der anderen suspendiert ist.

Ein solches Zerfallen wäre denkbar. Ich selbst habe eine Menge von Beobachtungen über das analoge Zerfallen klarer Kristalle in eine feste und eine flüssige Phase gemacht. So bildet sich beispielsweise aus einem wasserhaltigen Kristall von Kobaltchlorür oder Eisenchlorür beim Erhitzen eine trübe Flüssigkeit, deren Trübung bedingt ist durch sehr kleine Kriställchen eines wasserärmeren Salzes. Beim Abkühlen bilden sich die früheren klaren Kristalle wieder zurück[2]. Eine Lösung von Triäthylamin in Wasser trübt sich in der Wärme durch Tröpfchenausscheidung.

Bei fortgesetztem Erhitzen wird die trübe Flüssigkeit infolge Auflösung der Kriställchen des wasserärmeren Salzes klar, beim Abkühlen kann die Trübung infolge Wiederbildung derselben aufs neue auftreten[3].

Lägen keine weiteren Tatsachen vor, als die von Reinitzer und Gattermann beobachtete Entstehung trüber Schmelzen und das Klarwerden derselben beim Erhitzen, sowie die Rückbildung der trüben Schmelzen und schließlich der klaren Kristalle beim Erkalten, so könnte man allerdings im Zweifel sein, ob nicht Tammanns Ansicht zutreffen könnte; obschon in den genannten Fällen, insbesondere beim Übergang der durch Kriställchen getrübten Flüssigkeiten in die klare, da es sich um zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur handelt (nicht Umwandlung in eine enantiotrope Modifikation) naturgemäß die Übergangspunkte keine so scharfen sind, wie sie bei den in Frage stehenden doppeltbrechenden Flüssigkeiten beobachtet werden[4].

Von dieser Veränderlichkeit der Emulsionen mit der Temperatur kann man sich mit Leichtigkeit mittels des Kristallisationsmikroskops überzeugen, ebenso wie von der Unveränderlichkeit der trüben Aggregate von flüssigen Kristallen. Da es nun aber zahlreiche Forscher gibt, die (wohl wegen mangelnder Erfahrung im Gebrauch des Mikroskops, welcher naturgemäß nicht nur Übung im mikroskopischen Sehen, sondern namentlich auch in praktischer Kristalloptik voraussetzt) eine Abneigung gegen das Kristallisationsmikroskop haben und die mittels desselben gefundenen Ergebnisse nicht anzuerkennen pflegen, war es vielleicht nicht überflüssig, daß Schenck[5] durch genaue Messungen mittels eines Spektralphotometers den Nachweis führte, daß, wie zu erwarten, bei der Abkühlung der flüssigen Kristalle keine Verstärkung der Absorption, bezw. der Trübung eintritt, wie das der Fall sein müßte, wenn die Trübung durch suspendierte Teilchen bedingt wäre, deren Zahl und Größe mit sinkender Temperatur zunehmen müßte.

Tammann[6] hat auch selbst die Emulsionshypothese geprüft, indem er versuchte, die angeblich breiartige Masse durch Filtrieren und Umkristallisieren in ihre Komponenten zu zerlegen, natürlich ohne Erfolg. Er schreibt hierüber:

»Darauf wurde die trübe Schmelze (von Azoxyanisol) durch eine scharf getrocknete bakteriendichte Pukallsche Tonzelle dreimal filtriert ... Weitere dreimalige Filtration blieb ohne Einfluß auf die Eigenschaften des Präparates, ebenso zwei Minuten langes Zentrifugieren der trüben Schmelze.

Mehrfaches Umkristallisieren aus der Schmelze, ebenso vielfaches Umkristallisieren aus Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig waren ... ohne Einfluß auf die Temperatur des Klarwerdens[7].«

[1] G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901.

[2] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. p. 102. 1877.

[3] Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei manchen Mischkristallen, wofür in meinem Buche über Molekularphysik Bd. I, p. 430ff., sowie p. 746ff. Beispiele gegeben sind.

[4] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 5, 236, 1900. Gleiches gilt natürlich für den Fall, daß nicht Kriställchen, sondern suspendierte Tröpfchen die Ursache der Trübung sind. Zu Vorlesungsexperimenten geeignete Beispiele sind angegeben in J. Frick u. O. Lehmann, Physikalische Technik, 6. Aufl. Braunschweig 1890, p. 408, § 197.

[5] Schenck, Ann. d. Phys. 9, 1058, 1902.

[6] Tammann, Ann. d. Phys. 4. 527, 1901.

[7] Auffallender Weise konnte sich Tammann trotz dieses negativen Erfolgs nicht dazu entschließen, die Emulsionshypothese fallen zu lassen.

Schenck[1] und Schenck u. Schneider[2] prüften die Umwandlungstemperaturen sehr genau und fanden sie für reine Präparate durchaus konstant, dagegen in ganz abnorm hohem Maße abhängig von Verunreinigungen, so daß sie sogar den Vorschlag machten, hieraus Nutzen zu ziehen für Molekulargewichtsbestimmungen.

Hulett[3] prüfte die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Druck mit dem Ergebnis, daß sie ganz dieselbe ist, wie in anderen Fällen.

Abegg und Seitz[4] untersuchten die Dielektrizitätskonstante der kristallinischen Flüssigkeiten und gelangten zu dem Resultat:

»Der Übergang von homogener zu kristallinischer Flüssigkeit bewirkt keine irgendwie merkliche Diskontinuität im Gange der Dielektrizitätskonstanten, welche analog dem negativen Temperaturkoeffizienten aller Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur stetig zunimmt. Nach vollendetem Erstarren hat die Dielektrizitätskonstante einen erheblich geringeren Wert, sprungweise fallend angenommen. Wäre der trübflüssige Zustand durch eine Ausscheidung fester Substanz bedingt, so müßten offenbar die das Inhomogenwerden charakterisierenden Erscheinungen bereits gleich unterhalb 134 Grad eintreten, wo jedoch nichts der Art zu bemerken ist. Daß beim Übergang des homogenen in den kristallinisch-flüssigen Zustand keine Diskontinuität vorhanden sein sollte, ist unwahrscheinlich, dieselbe dürfte sich bei genügend genauer Messung sicherlich nachweisen lassen.«

Alle diese Untersuchungen führen also zu dem Ergebnis, daß die flüssigen Kristalle keineswegs breiartige Struktur haben, ganz entsprechend dem Resultate meiner frühern mikroskopischen Untersuchungen, welche selbst bei Anwendung der stärksten Immersionssysteme keine breiartige Struktur erkennen liessen. Sie sind als durchaus einheitliche Körper aufzufassen ebenso wie homogene feste Kristalle oder Kristallaggregate oder klare Flüssigkeiten.

Schenck[5] bestimmte experimentell die Oberflächenspannung der beiden flüssigen Modifikationen von Azoxyanisol zu 37 Dynen, die von Azoxyphenetol zu 28 Dynen pro cm. Demgemäß berechnet sich die molekulare Oberflächenenergie für Azoxyanisol pro qcm zu 1354 Erg für die kristallinisch-flüssige, zu 1310 Erg für die isotropflüssige. Die entsprechenden Zahlen für Azoxyphenetol sind 1252, bezw. 1174 Erg.

Beim Übergang der flüssigen Kristalle in die isotrop-flüssige Modifikation findet (nach Schenck, l. c.) eine plötzliche Volumenzunahme statt, und zwar sinkt beim Azoxyanisol die Dichte von 1,153 auf 1,146; beim Azoxyphenetol von 1,073 auf 1,059.

Schenck[6] bestimmte ferner die spezifischen Wärmen von Azoxyanisol für die flüssig-kristallinische Modifikation zu 0,62, für die isotrope Flüssigkeit zu 0,37.

Hulett[7] fand, daß bei Azoxyanisol bei Erhöhung des Druckes auf 300 Atm. die Umwandlungstemperatur von 135,88 auf 150,46° steigt. Wurden 0,0138 g Thymol in 1 g Anisol aufgelöst, so stieg die Umwandlungstemperatur von 128,78 auf 142,88°. Er berechnet hieraus die Umwandlungswärme beim Druck 0 zu 4,35 Kalorien.

Für Azoxyphenetol fand sich eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bei Erhöhung des Druckes auf 300 Atm. von 168,02 auf 182,31° und für eine Lösung von 0,00137 g Thymol in 1 g Phenetol von 163,08 auf 176,58°. Die Umwandlungswärme ergab sich für den Druck 0 zu 7,2 Kalorien und für 300 Atm. zu 6,6 Kalorien.

Die Berechnung der Umwandlungswärme hat sich nachträglich als unrichtig ergeben, weil das Thymol auch in der flüssig-kristallinischen Modifikation etwas löslich ist. Eine genauere Berechnung auf Grund der Ergebnisse von Schenck ergab als Umwandlungswärme von Azoxyanisol 0,71 (anstatt 4,3) bei Azoxyphenetol 1,7 (statt 7,2) kal.

Die Schmelztemperatur von Azoxyanisol stieg bei der genannten Druckerhöhung von 118,33 auf 127,95°, die der Mischung mit Thymol von 117,36 auf 127,14°.

Der Schmelzpunkt von Azoxyphenetol stieg von 138,05 auf 149,60°, der der Thymolmischung von 136,40 auf 148,14°.

Als Schmelzwärme für Azoxyanisol fanden sich bei gewöhnlichem Druck 29 Kalorien, bei 300 Atm. 36,5 Kalorien. Für Azoxyphenetol für den Druck 0 14,7 Kalorien und für 300 Atm. 22,3 Kalorien.

Nach Amerio[8] ist für p-Azoxyphenetol (trüb zwischen 149 und 160°) die spez. Wärme der klaren Flüssigkeit bei 170° 0,46, die der trüben bei 150° 0,49 und die der festen Substanz bei 132° 0,39. Die Umwandlungswärme beträgt 1,6 kal, die Schmelzwärme 26,5.

---

[1] Schenck, Habilitationsschrift Marburg 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 280, 1899.
[2] Schenck u. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 546, 1899.
[3] Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 629, 1899.
[4] Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 491, 1896. Nach brieflicher Mitteilung bestimmte auch Schenck diese Konstante.
[5] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 337, 1898.
[6] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 280, 1899.
[7] Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 639, 1889.
[8] Amerio, Beibl. 27, 25, 1903.

3. Homogene Struktur.

Ist nun auch nach den gemachten Darlegungen die Masse der flüssigen Kristalle als homogen zu betrachten, so ist es dagegen, wenigstens falls sie ringsum frei sind, keineswegs deren Struktur, weder die der als trübe Flüssigkeiten erscheinenden Aggregate, noch die der klaren als einfache Individuen zu betrachtenden Tropfen.

Das einzige Mittel, um die Eigenschaften flüssiger Kristalle von homogener Struktur (mit parallel gerichteten Molekülen) zu erfahren, besteht deshalb darin, daß man die vorerwähnten, bei Abwesenheit eines Lösungsmittels am Glas haftenden und hierdurch (wenigstens annähernd) homogen erhaltenen ringsum von anderen Individuen begrenzten flüssigen Kristalle untersucht.

Zur Vermeidung von Strömungen im Schmelzfluß ist es nötig, mit großer Reinlichkeit zu operieren, also nicht nur reine Substanzen anzuwenden, sondern auch möglichst reine Objektträger und Deckgläser, so daß keinerlei fremde Substanz sich zwischen die flüssigen Kristalle selbst oder zwischen sie und die Glasflächen einschieben kann, welche, nach Art eines Schmiermittels wirkend, die Reibung vermindern und die wälzende Bewegung der Individuen begünstigen könnte. Alle derartigen Störungen kommen deutlich in der Struktur der Kristalle zum Ausdruck, wie Fig. 1, Taf. X erkennen läßt. Ebenso darf natürlich der Schmelzfluß nicht allzustark und einseitig erhitzt werden und die zwischen Objektträger und Deckglas eingeschlossene Flüssigkeitsschicht darf nur geringe Dicke besitzen, da alle diese Umstände Strömungen erschweren. Der größeren Anschaulichkeit halber füge ich hier zwei schematisch gehaltene Figuren bei.

Fig. 95 zeigt das ursprüngliche Präparat bestehend aus dicht aneinander grenzenden, mit unregelmäßigen Flächen (wie der Zufall beim Zusammentreffen ergab) aneinander stoßenden Kristallen, von welchen diejenigen, deren Schwingungsrichtungen mit denen der gekreuzten Nikols zusammenfällt, ganz dunkel, die anderen je nach der Orientierung mehr oder minder hell erscheinen. Erwärmt man nun bis zum Übergange in die flüssig kristallinische Modifikation, so werden die Schattierungen etwas blasser, bleiben aber im übrigen die gleichen, d. h. aus jedem festen Kristalle ist ein flüssiger mit gleichgerichteten optischen Elastizitätsachsen geworden, und ganz wie zuvor wird beim Drehen um 360° jeder Kristall viermal hell und dunkel.

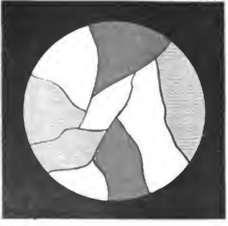




Fig. 95.



Fig. 96.

Verschiebt man Deckglas und Objektträger gegeneinander, so gestaltet sich die Erscheinung so, als ob die Figur sowohl an der oberen wie an der unteren Glasplatte haftete, so daß das Präparat also nunmehr aussieht, wie Fig. 96 zeigt. Befinden sich kleine undurchsichtige Stäubchen in der Flüssigkeit, so geraten sie in Bewegung, wie in jeder anderen Flüssigkeit, ohne daß die Figur im mindesten gestört wird, reiben sie sich aber auf der Glasfläche, so wird dort die Figur weggenommen, wie wenn sie mit weicher Farbe auf die Glasplatte aufgetragen wäre, kurz die Erscheinung erinnert ganz an die bekannten Hauchbilder und analoge Phänomene.

Nach alledem scheint die Ursache eine ähnliche zu sein wie diejenige der Hauchfiguren. Mutmaßlich wird eine dünne Schicht der in regelmäßiger Orientierung zu den festen Kristallen gebildeten Moleküle der flüssigen Kristalle auf der Glasfläche als dünne Haut kondensiert, welche die Parallelrichtung der nächsten Molekularschicht bewirkt, die dann in gleicher Weise auf die folgende einwirkt usw.

Daß auch bei heftiger Bewegung der Flüssigkeit keine erhebliche Störung der Doppelbrechung eintritt, findet seine Erklärung darin, daß die gestörte Molekularanordnung sich fast momentan wiederherstellt. Man kann gleiches, wie weiter unten gezeigt wird, beobachten bei Störung der Molekularanordnung durch ein magnetisches Feld.

Um nun die Beziehung zwischen der Orientierung der flüssigen Kristalle und der der festen, aus welchen sie entstanden sind, zu ermitteln, war es nötig, zunächst die Form der letzteren zu bestimmen. Die mir zur Verfügung stehenden makroskopischen Kristalle waren zu einer solchen Bestimmung zu unvollkommen, das Material auch unzureichend, um neue, bessere herzustellen. Ich habe deshalb versucht, durch mikroskopische Beobachtung wenigstens oberflächlich die Form festzustellen. Auf genauere Messung wurde verzichtet, da sich bei ausreichender Quantität des Stoffes leicht gut meßbare große Kristalle züchten lassen, somit eine ungenaue mikroskopische Bestimmung keinen Zweck hatte. Als Lösungsmittel wurden namentlich Mineralöl, Bromnaphtalin und Methylenjodid benutzt.

Der Versuch ergab, daß p-Azoxyphenetol dimorph ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation tritt in tafelförmigen monoklinen Kristallen auf. Tafelebene ist das dritte Pinakoid[1], die Umgrenzung der Tafel ein Prisma dritter Art, der Kantenwinkel derselben 34°, die Schiefe der Achse 24°. Im polarisierten Lichte erscheinen die Kristalle gelb, wenn die Schwingungsebene (kurze Nikoldiagonale) der langen Diagonale der Tafeln parallel ist, farblos in der dazu senkrechten Stellung. Außer den genannten Flächen tritt noch ein Pinakoid zweiter Art auf, welches häufig vorherrschend wird, so daß die Kristalle nicht mehr tafelförmig, sondern nadelartig erscheinen und sich nur schwer von den ebenfalls nadelartigen und in gleicher Weise dichroitischen Kristallen der labilen Modifikation unterscheiden lassen, um so weniger, als diese gleichzeitig auftreten und nur geringe Neigung zur Umwandlung zeigen. Erst bei längerem Nebeneinanderliegen der beiden Kristallarten in der Lösung werden allmählich die labilen von den stabilen aufgezehrt.

Vermutlich sind auch die aus dem Schmelzfluß sich ausscheidenden Nadeln Kristalle der labilen Modifikation. In einer Lage liegen die Auslöschungsrichtungen der Längsrichtung parallel, und die Nadeln erscheinen im polarisierten Licht gelb, wenn die Schwingungsrichtung mit der Längsrichtung übereinstimmt, senkrecht dazu farblos, das System scheint also ebenfalls das monosymmetrische zu sein. Eine weitergehende Ähnlichkeit mit den Nadeln der stabilen Kristalle ist nicht vorhanden, denn wendet man die labilen Nadeln um 90°, so sind die Auslöschungen nicht mehr parallel der Längsrichtung, sondern eine derselben läuft ungefähr parallel der kurzen (einen Kantenwinkel von 27° bildenden) Endfläche. Der Winkel beträgt indes nur etwa 14° und diese Richtung ist auch diejenige Richtung der Lichtschwingungen, bei welcher die Kristalle gelb erscheinen, während sie bei der dazu senkrechten Richtung farblos bleiben.

Tritt nun bei einem in solcher Lage befindlichen Kristall, welcher beiderseits an Glasflächen adhäriert, Umwandlung in die flüssig-kristallinische Modifikation ein, so haben nach der Umwandlung die Auslöschungsrichtungen dieselbe Lage wie zuvor, d. h. war der Kristall vor der Umwandlung in Dunkelstellung zwischen gekreuzten Nikols, so ist es auch der an seine Stelle getretene, als Pseudomorphose aufzufassende, flüssige Kristall. Auch die Richtungen größter und kleinster Lichtabsorption stimmen überein, denn befand sich der Kristall im polarisierten Lichte in der Lage, in welcher er intensiv gelb war, so erscheint er auch nach der Umwandlung intensiv gelb gefärbt, während für die dazu um 90° verdrehte Stellung das Präparat in beiden Fällen farblos erscheint. Die flüssigen Kristalle besitzen somit denselben Dichroismus wie die festen. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Kantenrichtung der Moleküle auch nach der Umwandlung den früheren Kristallkanten parallel bleibt, so daß also notwendig die Indicatrix der Moleküle schief zu der Längsrichtung liegen muß.

Schiebt man in das Okular des Mikroskops an der Stelle, wo das objektive Bild des Präparates entsteht, einen Gipskeil (oder Babinetschen Kompensator) ein, dessen Hauptschwingungsrichtungen gegen die der gekreuzten Nikols um 45° verdreht sind, und untersucht, bei welcher Stellung des Kristalles Additionsfarben, und bei welcher Subtraktionsfarben auftreten, so ergibt sich, daß auch in dieser Beziehung Übereinstimmung stattfindet, d. h. daß die größten und kleinsten Achsen der Fresnelschen Schnittellipse sich decken, und zwar erweist sich die Schwingungsrichtung, für welche die Kristalle gelb erscheinen, als diejenige, welche die kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, somit den größeren Brechungsexponenten besitzt.

Findet die Umwandlung der nadelförmigen Kristalle in der Stellung statt, bei welcher die Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel laufen, so ist dies nach der Umwandlung nicht mehr der Fall, und gleiches gilt für den Dichroismus, sowie für die Lage der Fresnelschen Schnittellipse. Die Verdrehung dieser Richtungen durch die Umwandlung beträgt etwa 45°.

[1] Die Bezeichnungen nach Groth, Phys. Krystallographie, 3. Aufl. p. 359. 1895.

Um auch ein Urteil zu bekommen über die Form der Fresnelschen Ellipse, wurden sowohl für den festen, wie für den flüssig kristallinischen Zustand, wenigstens annäherungsweise die beiden Brechungsexponenten bestimmt, und zwar durch Anwendung stark brechender Flüssigkeiten. Kristalle von festem Azoxyphenetol waren in einer geeigneten Mischung von Bromnaphtalin und Alkohol (etwa vom Brechungsexponenten 1,5) unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, daß sie farblos erschienen. Um die Konturen bei derjenigen Schwingungsrichtung, bei welcher die Farbe intensiv gelb war, zum Verschwinden zu bringen, mußte geschmolzener Schwefel, gemischt mit Methylenjodid, benutzt werden. Da in geschmolzenem Schwefel Schwefelkristalle nahezu unsichtbar sind, muß dessen Brechungsexponent etwa = 2 sein, und hierdurch ergibt sich schätzungsweise derjenige des Azoxyphenetols etwa = 1,9.

Für die flüssig kristallinische Modifikation konnte Bromnaphtalin nicht angewendet werden. Statt dessen wurde geschmolzener Zucker benutzt, in welchem Zuckerkristalle nahezu unsichtbar sind, welcher somit etwa den Brechungsexponenten 1,5 haben muß. Auch in diesem Falle wurden die Kristalle unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, daß sie farblos erschienen. Der Brechungsexponent für die andere, der gelben Färbung entsprechende Lage ergab sich durch Vergleich mit geschmolzenem Schwefel. Man konnte erkennen, daß der Brechungsexponent etwas kleiner ist als für die feste Substanz, etwa = 1,8.

Ähnliche Resultate wurden auch erzielt durch Aufsaugen der flüssigen Masse in sehr engen, relativ dickwandigen, gläsernen Kapillarröhren, welche sodann unter dem Mikroskop in einer Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten betrachtet und in dieser bis zum Umwandlungspunkt in die flüssig kristallinische Modifikation oder bis zum Schmelzpunkt der flüssigen Kristalle (Umwandlungsprodukt in die isotrop flüssige Modifikation) erhitzt wurden.

Auch die Interferenzfarben eines mikroskopischen Präparates von Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nikols führten zu gleichem Ergebnis. Zunächst ließ sich unter Anwendung eines kompensierenden Gipskeiles im Okular oder eines Spektralokulars leicht konstatieren, daß die Interferenzfarben für festes und flüssig kristallinisches Azoxyphenetol von gleicher Dicke[1] nahezu gleich sind, daß aber für das flüssig kristallinische die Differenz der Brechungsexponenten etwas kleiner ist.

Der Zusammenhang der Interferenz mit der Dicke der Präparate auch nach dem Übergange in die flüssig kristallinische Modifikation konnte nach diesen Methoden sehr gründlich studiert und so insbesondere auch nachgewiesen werden, daß die flüssigen Kristalle mit parallel gestellten Molekülen im Inneren ebenso wie die festen durchaus homogen sein können, insofern der Gangunterschied der Strahlen der Dicke proportional ist, so daß es also möglich wäre, aus der Dicke des Präparates und der Differenz der Brechungsexponenten die Interferenzfarbe voraus zu berechnen.

Der tatsächlichen Ausführung dieser Berechnung stellte sich die Schwierigkeit entgegen, daß eine genaue Bestimmung der Dicke (falls man nicht die beobachteten Interferenzerscheinungen bei den festen Kristallen hierzu verwerten will) nicht ganz leicht ist. Die Mikrometerschraube des Mikroskops, welche nur Hundertstel Millimeter zu messen gestattete, war unzureichend. Ein Glimmerblättchen von ein Tausendstel Millimeter Dicke gleichzeitig unter das Deckglas gebracht, erwies sich als erheblich dicker als die gewöhnlich benutzten Präparate, so daß anzunehmen ist, daß deren Dicke zwischen 0,001 und 0,0001 mm schwankte.

Ein Gipsblättchen von Rot erster Ordnung hat eine Dicke von 0,05642, der Unterschied der beiden Brechungsexponenten beträgt 0,00977[2]. Da die Doppelbrechung des festen Azoxyphenetols etwa 50 mal so groß ist als die von Gips, wird somit die Dicke eines Präparates, welches das Rot erster Ordnung zeigt, etwa 0,0011 mm betragen müssen. Wurde das Deckglas ohne Zwischenfügung des Präparates lose auf den Objektträger gelegt, so daß der Zwischenraum nur Luft enthielt, so zeigte das reflektierte Licht Interferenzfarben sechster Ordnung, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,0006 mm. Auch diese Betrachtungen bestätigen also das Ergebnis, daß die Dicke der Präparate gewöhnlich etwa 0,0006 mm beträgt.

Durch Kompensation mittels des Gipskeiles ließ sich auch ein Urteil über die Dispersion gewinnen. Kombiniert man einen Gipskeil mit einem Gipsblättchen von gleichförmiger Dicke, so daß Subtraktionsfarben entstehen, so zeigen sich sämtliche Farbenstreifen verschoben, und hinter dem der Stelle gleicher Dicke beider Gipspräparate entsprechenden schwarzen Streifen, welcher beim Fehlen des Gipsblättchens an der Schneide des Keiles liegt, wiederholen sich alle Farbenstreifen in umgekehrter Folge wie bei einem Babinetschen Kompensator. Bei Anwendung eines Präparates von Azoxyphenetol trat nun aber an Stelle des schwarzen Streifens ein Streifen auf, welcher links violett, rechts grün war. Der nächstgelegene Streifen rechts war: links ziegelrot, rechts blaugrün; der nächste Streifen links: rechts zitronengelb, links ultramarinblau. Ähnliche Unterschiede gegenüber den bei Anwendung

[1] d. h. für dieselbe Stelle vor und nach der Umwandlung.

[2] T. Liebisch, Phys. Krystallographie, p. 471. 1891.

eines Gipsblättchens auftretenden Farben zeigten sich bei den folgenden Streifen. Die Dispersion des Azoxyphenetols ist somit erheblich verschieden von derjenigen von Gips. Wurde statt Azoxyphenetol Pikrinsäure benutzt, so war die Ordnung der Farben gerade umgekehrt. Flüssig kristallinisches Azoxyphenetol zeigte gleiche Farben wie festes, besitzt also gleiche Dispersion wie dieses.

Die Beobachtungen über die Bildung flüssiger Kristalle mit einheitlicher Auslösehung beweisen, daß wenn die eigenen Kräfte der Moleküle ausreichend wären, sie in paralleler Stellung zu einem regelmäßigen Aggregat zusammenzuhalten, ein gewöhnlicher Kristall des monosymmetrischen Systems entstehen würde.

Die flüssigen Kristalle lassen sich also ohne weiteres in die bekannten Kristallsysteme einordnen, denn ebenso wie bei anderen Kristallen wird auch hier die auftretende optische Anisotropie maßgebend sein müssen für das System, umsomehr als gerade die Möglichkeit der Bildung doppelbrechender und doch flüssiger Kristalle beweist, daß die optischen Eigenschaften durch die Natur der Moleküle, nicht durch die Art ihrer Zusammenlagerung bedingt sind, und somit ganz hervorragend zur Charakterisierung der kristallographischen Stellung der Substanz geeignet sein müssen.

Bei Azoxyphenetol wäre demgemäß, der optischen Anisotropie entsprechend, anzunehmen, daß dieser Stoff der sphenoidischen Klasse des monoklinen Kristallsystems zugehört. Die Achsenschiefe beträgt ungefähr 60° und die Schiefe der Indicatrix ungefähr 45°.

Daß gewöhnlich das Aggregat Tropfenform annimmt, ist eine Störung, bedingt durch die Wirkung der Oberflächenspannung, welche keineswegs dazu berechtigt, etwa ein neues System für solche verzerrte Aggregate aufzustellen.

4. Kristalltropfen in der ersten Hauptlage.

a) Kernpunkt.

Die Entstehung des oben (S. 54) erwähnten dunkeln Punktes im Zentrum, welcher für diese Lage der Tropfen charakteristisch ist und Symmetrie- oder Kernpunkt genannt werden möge, kann man sich durch symmetrische Anordnung der Moleküle um diesen Punkt oder richtiger, um die durch ihn gezogene zur Bildebene senkrechte Achse, die Symmetrieachse hervorgebracht denken. Fig. 98 stellt ein Modell dar, welehes diese Anordnung der Moleküle verdeutlichen soll. Von oben gesehen würden die Moleküle, wie Fig. 98 schematisch zeigt, konzentrische Kreise bilden. Man kann annehmen, daß ihre Längsrichtung in der Oberfläche liegt, denn eine andere Lage wäre nicht wohl vereinbar mit der Wirkung der Oberflächenspannung.

Da sich beim Wachstum des Tropfens hinsichtlich der Symmetrie niehts ändert, ist ferner zu schließen, daß auch auf jeder konzentrischen Kugelschale im Inneren die Anordnung die gleiehe sein muß.

Auf einem dureh die Mitte der Symmetrieachse senkrecht zu dieser geführten Schnitt werden also die Moleküle, dieselben etwa als kleine, der Oberfläche parallele Täfelchen gedacht, eine Stellung einnehmen, wie Fig. 98 zeigt.

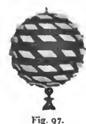

Fig. 97.

Fig. 98.

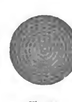

Fig. 99.


Fig. 100.

Ein Lichtstrahl, welcher genau im Kernpunkt den Tropfen durchdringt, wird, weil er die meisten Moleküle senkrecht zur Tafelebene trifft, sich mit anderer, vielleicht größerer Geschwindigkeit fortpflanzen, als einer, welcher in der Nähe des Randes eintritt und die Moleküle parallel zur Tafelebene durchsetzt. Der Tropfen wird sich demnach so verhalten, als wäre sein Lichtbrechungsvermögen in der Mitte geringer, und der Anblick wird infolgedessen ungefähr derselbe sein, als wäre das Licht statt durch einen kugelförmigen Tropfen, dureh einen linsenartigen, in der Mitte vertieften (Fig. 100) durehsiehtigen Körper hindurchgegangen.

Schärfer tritt die Struktur hervor bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle, d. h. bei Einschaltung eines sehr engen Diaphragmas unter den Objekttisch des Mikroskops, oder bei Anwendung von Töplers Schlierenapparat, oder auch bei schiefer Beleuchtung (Figg. 2, 3, 4, 5, 6, 7, Taf. X).

b) Dichroismus.

Bei Betrachtung im polarisierten Lichte erscheinen die Tropfen in vier abwechselnd weiß und gelb gefärbte Sektoren eingeteilt, d. h. sie zeigen — wieder ein Beweis ihrer Kristallstruktur — Dichroismus.

Wäre die Stellung der Moleküle allenthalben dieselbe wie in einer horizontalen Durchschnittsebene, und wäre hier die Lage der Indicatrix symmetrisch zur Form, so müßten die Sektoren symmetrisch zu den Nikoldiagonalen liegen. In Wirklichkeit erscheinen (bei dickeren Präparaten) die Sektoren verdreht (Fig. 101), woraus zu schließen ist, daß für die an der Oberfläche liegenden Moleküle die Richtung größter elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) schief zu der Längsrichtung liegt, wie Fig. 102 andeutet. Nach der Natur photographierte Tropfen dieser Art sind in den Figg. 1 u. 2 Taf. XI dargestellt.

Wären nun einfach derartig beschaffene Moleküle in konzentrischen Kreisen um einen Punkt in einer Ebene gelagert, so müßten die gelben Sektoren die in Fig. 5 angedeutete Lage haben, gleichgültig, ob der Polarisator unter oder über dem Präparat angeordnet wird. In Wirklichkeit verhält sich dies anders. Befindet sich der polarisierende Nikol unter dem Präparat in solcher Stellung, daß die kurze Diagonale, somit die Schwingungsrichtung des Lichtes, von links nach rechts verläuft, so liegen die gelben Sektoren links oben und rechts unten wie in der Figur. Setzt man aber den Nikol in gleicher Lage über das Präparat, so erhalten die gelben Sektoren die gerade entgegengesetzte Stellung, sie befinden sich nun links unten und rechts oben. Man muß, um sie in die frühere Lage zurückzuführen, den Nikol um 90° drehen.



Fig. 101.

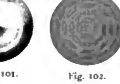


Fig. 102.

Demjenigen, der gewohnt ist, mit gewöhnlichen festen Kristallen zu arbeiten, erscheint ein solcher Einfluß der Stellung des Polarisators vor oder hinter dem Präparat, wie er auch schon bei den Zwillingsbildungen und sphärolitischen Störungen fließender Kristalle hervorgetreten war, völlig paradox und unmöglich[1], und in der Tat zeigt sich die Erscheinung weder bei den Kristallen der festen Modifikation des Azoxyphenetols, noch bei den flüssigen Kristallen mit parallel gestellten Molekülen. Daß sie aber bei den Kristalltropfen auftreten muß, ergibt sich in einfacher Weise als Konsequenz unserer Annahme bez. der Konstitution derselben, da auf der Unterseite der Tropfen, wie aus Fig. 103 zu erkennen, welche eine Seitenansicht des Tropfens darstellt, die Lage der Moleküle für einen von oben herabsehenden Beobachter gerade die entgegengesetzte ist, wie die der Moleküle auf der Oberseite. Für die unteren verläuft die Richtung größter elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) in den Sektoren links oben und rechts unten von links nach rechts, für die oberen von oben nach unten. Hat also der Polarisator die angegebene Stellung unter dem Präparat, so läßt die untere Molekülschicht nur gelbes Licht durch, die Sektoren erscheinen somit gelb.

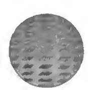


Fig. 103.

Die entgegengesetzt liegenden Sektoren lassen in der unteren Molekülschicht weißes Licht durch. Wäre nun außer dieser nur die oberste Molekülschicht vorhanden, in welcher die Richtung größter Leitungsfähigkeit um 90° gegen die in der unteren verdreht ist, so würde das Licht nicht als weißes austreten können, sondern ebenfalls teilweise absorbiert werden, so daß auch diese Sektoren gelb erscheinen würden. Weil nun aber der Zwischenraum mit Molekülen ausgefüllt ist, deren Anordnung an die bekannte Glimmerkombination von Reusch erinnert, durch welche die Polarisationsebene des Lichtes gedreht wird, so wird, falls die hierdurch bedingte Drehung der Polarisationsebene 90° beträgt, das weiße Licht ungehindert austreten können[2], denn seine Schwingungsrichtung ist nunmehr um 90° gegen die Richtung größter Leitfähigkeit verdreht. Beträgt die Drehung weniger als 90°, so werden die Sektoren, statt rein weiß, mehr oder weniger gelblich erscheinen, immerhin aber sich deutlich abheben gegen die erst betrachteten intensiv gelben Sektoren.

Befindet sich der Polarisator über dem Präparate, so ist nur die Richtung größter Leitfähigkeit der obersten Molekülschicht maßgebend. Die unteren Molekülschichten kommen nur insofern in Betracht, als durch ihre Färbung das sonst reine Weiß der nunmehr links oben und rechts unten erscheinenden weißen Sektoren einen Stich ins Gelbliche erhält.

c) Gekreuzte Nikols.

Befinden sich Kristalltropfen in erster Hauptlage zwischen gekreuzten Nikols, und zwar so, daß die Schwingungsebene des unteren Nikols von links nach rechts, die des oberen von oben nach unten gerichtet ist, so bedingen

[1] Da ich gewohnt war, bald mit unterem, bald mit oberem Nikol zu arbeiten, erhielt ich früher aus diesem Grunde immer sich widersprechende Resultate.

[2] Die gelbe Farbe der anderen Sektoren kann natürlich durch die Drehung der Polarisationsebene nicht etwa in Weiß verwandelt werden, bleibt also gelb.

beide Nikols, daß die Sektoren links oben und rechts unten gelb, die anderen beiden weiß gefärbt sind, falls die Dicke des Präparates genügend groß ist, um einen Einfluß der Auslöschung einzelner Farben durch Interferenz unkenntlich zu machen. Ist dies nicht der Fall, so lagert sich aus bekannten Gründen über die weißen und gelben Sektoren eine Interferenzfarbe.

Wäre nur die mittelste Moleküllage vorhanden, in welcher unserer Annahme zufolge ähnlich wie bei Fig. 99 die Blättchen auf der Kante stehen, so daß ihre Auslöschungsrichtungen den Nikoldiagonalen parallel sind, so müßte ein schwarzes Kreuz auftreten, dessen Arme ebenfalls den Nikoldiagonalen parallel laufen (Fig. 104). Bei sehr dünnen Präparaten ist ein solches auch wirklich zu beobachten. Bei dickeren treten indes Komplikationen ein.

Würde man nämlich noch ein Viertelundulationsglimmerblatt in den Gang der Lichtstrahlen einschalten, so daß seine Hauptschwingungsrichtungen gegen die Kreuzarme um 45° verdreht sind, so würde an Stelle des schwarzen Kreuzes ein helles treten, da durch das Viertelundulationsglimmerblatt das aus dem Präparat austretende Licht, ehe es den Analysator erreicht, in zirkularpolarisiertes verwandelt wird, welches der Analysator nicht auszulöschen vermag. In ähnlicher Weise wirken bei den Kristalltropfen die oberen Molekülschichten, deren Hauptschwingungsrichtungen in gleicher Weise wie die des Viertelundulationsblattes schief gegen die Nikoldiagonalen stehen, so daß, speziell für eine Farbe Zirkularpolarisation eintreten kann, also statt des schwarzen Kreuzes ein Kreuz von dieser nicht durch den Analysator auszulöschenden Farbe sichtbar wird.

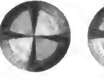

Fig. 104.


Fig. 105.

In der Tat beobachtet man häufig statt des schwarzen ein rotes oder grünes Kreuz (Fig. 105) oder ein solches, welches in der Mitte rot, an den Enden grün, oder hier ebenfalls rot, aber zwischen den Enden und der Mitte grün ist u. dergl. Ersetzt man z. B. beim Auftreten eines roten Kreuzes das zur Beleuchtung benutzte weiße Licht durch rotes, so erscheint der ganze Tropfen gleichmäßig rot, ein Kreuz ist nicht sichtbar: wird aber z. B. blaues oder grünes Licht benutzt, so erscheint ein schwarzes Kreuz, weil für diese Farben die Zirkularpolarisation nicht eintritt.

Fügt man noch ein dünnes Glimmerblättchen hinzu, so nehmen die nach rechts und links verlaufenden Kreuzarme eine andere Farbe an, als die nach oben und unten gerichteten. Man kann dies so deuten, daß im einen Falle die Drehungsrichtung des zirkularen Lichtes die entgegengesetzte ist, wie im anderen.

In den Sektoren zwischen den Kreuzarmen werden zwei entgegengesetzt zirkulare Strahlen entstehen, welche sich zu einer geradlinigen Schwingung vereinigen, deren Richtung gegen die der ursprünglichen Schwingung verdreht ist. In der Tat tritt an Stelle des roten oder anders gefärbten Kreuzes ein schwarzes Kreuz, wenn man Polarisator oder Analysator mehr oder weniger dreht. Das Kreuz folgt scheinbar der Drehung mit halber Winkelgeschwindigkeit, so daß es um 45° gegen die ursprüngliche Stellung schief steht, wenn die Nikols parallel geworden sind. In diesem Falle ist natürlich die Erscheinung (ähnlich wie bei dem Kreuz einachsiger Kristalle im konvergenten Licht) so aufzufassen, daß das ursprüngliche Kreuz durch ein weißes ersetzt ist und das schrägliegende durch dunkle Interferenzfarben gebildet wird. Es ist deshalb auch im allgemeinen nicht schwarz, oft nur blaßgrau oder farbig. Die Farbe kann aber in Schwarz übergeben, wenn die Schwingungsebene des Lichtes um 45° gedreht wird. Ist dies nicht der Fall, so erscheint das Kreuz in einer Zwischenstellung am intensivsten. Besonders häufig zu beobachten ist der Fall, daß der untere Nikol um 55° entgegen dem Uhrzeiger gedreht werden muß, um das dunkle Kreuz möglichst schwarz erscheinen zu lassen, oder um 35° in der entgegengesetzten Richtung, um es möglichst blaß zu machen. Auch alle möglichen anderen Grade der Drehung kommen vor[1].

Völlig zutreffend ist die gegebene einfache Erklärung nicht, schon deswegen, weil dabei die Wirkung der untersten Moleküllage unberücksichtigt geblieben ist. Eine genaue Beschreibung der Erscheinungen wird überhaupt nur auf mathematischem Wege möglich sein, wenn man nach dem Vorgange Mallards die Wirkung jeder einzelnen Schicht feststellt und daraus die Gesamtwirkung ableitet. Mallard[2] hat bekanntlich auf solchem Wege gefunden, daß durch ein System übereinander geschichteter Kristalllamellen ein linearpolarisierter Lichtstrahl im allgemeinen in zwei entgegengesetzt elliptische Strahlen zerlegt wird, deren Bahnellipsen um 90° gegeneinander verdreht sind, und welche außerdem eine Phasendifferenz besitzen. Durch deren Vereinigung kann wieder geradlinig polarisiertes Licht mit gedrehter Polarisationsebene entstehen.

Von der Tatsache, daß eine solche Drehung der Polarisationsebene eintritt, wurde schon oben (S. 62) zur Erklärung des Auftretens der weißen und gelben Sektoren bei Anwendung eines einzigen Nikols Gebrauch

[1] Statt den Polarisator (Nikol) zu drehen, kann man auch einen Quarzkeil einschieben, doch komplizieren sich dann die Erscheinungen infolge der Rotationsdispersion des Quarzes. Das Kreuz erhält farbige Säume.

[2] Mallard, Bull. soc. min., 1878; 3, 1880; Revue scientifique 1887. 30 juillet, 6 août.

gemacht. Auch die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols werden am besten verständlich, wenn man diese einfache, wenn auch nicht streng zutreffende Annahme zugrunde legt.

Wie oben gezeigt wurde, besitzt diejenige Lichtschwingung, welche als gelbes Licht austritt, die kleinste Geschwindigkeit, wird also durch die kleine Achse der Fresnelschen Schnittellipse dargestellt. Wäre nur die unterste Molekülschicht im Tropfen vorhanden, so müßte in den Sektoren, wo die Hauptschwingungsrichtungen der Moleküle den Nikoldiagonalen parallel sind, Auslöschung eintreten, dagegen an den Stellen, wo die Kreuzarme erscheinen sollten, würde eine helle Interferenzfarbe auftreten. Denkt man sich einen Gipskeil vorgeschoben, für welchen die große Achse der Fresnelschen Ellipse von links unten nach rechts oben verläuft, so müßten auf den nach links und rechts gerichteten Kreuzarmen Subtraktions-, auf den beiden anderen Additionsfarben erscheinen. In Wirklichkeit beobachtet man genau das Gegenteil, in den ersten beiden Kreuzarmen Additionsfarben, in den nach oben und unten gerichteten Subtraktionsfarben, wie es der Fall sein müßte, wenn nur die oberste Molekülschicht vorhanden wäre. Die Wirkung wird also verständlich, wenn man annimmt, wie es oben (S. 62) bei Erklärung des Dichroismus geschah, daß die Schwingungsrichtungen der die unterste Molekülschicht durchsetzenden Strahlen um etwa 90° gedreht werden.

Da sich die Lage der gelben und weißen Sektoren, je nach dem Vorwiegen der unteren, oberen oder mittleren Schicht, ändern kann, gilt gleiches natürlich auch für die Gebiete der Additions- und Subtraktionsfarben. Bei dicken Tropfen, bei welchen die gelben Sektoren rechts und links, die weißen oben und unten liegen, zeigen sich Additionsfarben in den Quadranten links oben und rechts unten, Subtractionsfarben in den beiden anderen. Bei sehr dünnen Präparaten, welche links oben und rechts unten gelb sind, treten an denselben Stellen auch die Subtraktionsfarben auf, so daß sie hier gerade die umgekehrte Lage haben, wie bei den beschriebenen dickeren Tropfen.

Der Umstand, daß in allen Fällen ein mehr oder minder dunkles Kreuz parallel den Nikoldiagonalen zu erkennen ist, weist jedenfalls darauf hin, daß die Symmetrie der Moleküle dem monosymmetrischen, nicht dem asymmetrischen System entspricht. Das rhombische System ist ausgeschlossen durch die schiefe Lage der Hauptschwingungsrichtungen gegen die Molekülkanten bei der obersten und untersten Molekülschicht, und optisch einachsige Systeme sind schon deshalb ausgeschlossen, weil sich keine Lage der flüssigen Kristalle auffinden läßt, in welcher dieselben einfach brechend wären. Man kann somit mit aller Bestimmtheit sagen, daß die Symmetrie der Moleküle dem monosymmetrischen System entspricht, wenigstens wenn man, wie oben angenommen, voraussetzt, daß die längsten Kanten der Moleküle der Oberfläche parallel sein müssen.

5. Kristalltropfen in der zweiten Hauptlage.

a) Linsenschliere.

Unter der ersten Hauptlage der Tropfen wurde diejenige verstanden, bei welcher die Symmetrieachse senkrecht zum Gesichtsfeld ist, somit in der Mitte des Tropfens zum Punkt verkürzt als »Symmetriepunkt« erscheint. Die punktförmige Projektion der Symmetrieachse wird also bei dieser Lage als punktförmige Schliere sichtbar. Dreht man den Tropfen um 90°, so daß die Symmetrieachse der Ebene des Gesichtsfeldes parallel wird, so befindet er sich in derjenigen Lage, welche ich als zweite Hauptlage bezeichnete (S. 54).

Was das Aussehen der Tropfen in der zweiten Hauptstellung unter gewöhnlichen Umständen anbelangt, so scheinen sie bei Betrachtung im natürlichen Lichte im Inneren eine auf die Kante gestellte Linse von anderem Brechungsexponenten, die Linsenschliere (Fig. 106), zu enthalten.



Fig. 106. Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110. Fig. 111. Fig. 112.

Daß dem so sein muß, kann man sich in ähnlicher Weise klar machen, wie das Auftreten der Kernpunkte in der ersten Stellung. Die Moleküle sind hier nicht konzentrisch um die Mitte angeordnet, sondern in parallelen Linien (Fig. 103), wie man auch durch den Dichroismus und das Hell- und Dunkelwerden der Tropfen beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols experimentell nachweisen kann. Die Mitte des Tropfens löscht dabei ziemlich einheitlich aus. Am Rande ist die Lage der Indicatrix in den Molekülen und somit die Lage der Auslöschungsrichtungen eine andere. Hat die kurze Diagonale (Schwingungsrichtung) des unteren polarisierenden Nikols die

Richtung von rechts nach links, so erscheinen die Tropfen in zweiter Hauptlage gelb, wenn die Symmetrieachse von links oben nach rechts unten verläuft, d. h. wenn die Molekülreihen (die scheinbare Linsenkante) die Richtung von rechts oben nach links unten haben, seltener auch, wenn sie von oben nach unten gerichtet sind. Bei dieser Lage erscheinen auch die Umrisse sehr scharf und dunkel schattiert, während sie bei der dazu senkrechten Lage, in welcher die Tropfen weiß erscheinen, nur schwach hervortreten, sowie auch die Schattierung nur blaß erscheint (entsprechend den Konturen der gelben und der weißen Sektoren bei den Tropfen in erster Hauptlage). Die Erklärung für diesen Unterschied der Schattierung gibt die Differenz der Brechungsexponenten. Man kann also schließen, daß auch bei der zweiten Hauptlage diejenigen Strahlen die kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, deren Schwingungsrichtung parallel der Richtung größter elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) verläuft.

b) Übergangsformen.

Merkwürdig ist, daß bei dicken Präparaten die Tropfen fast ausschließlich in erster Hauptlage auftreten, bei dünnen, in zweiter und daß Zwischenstellungen weit weniger vorkommen, als die beiden Hauptlagen.

Findet Übergang aus der einen in die andere Hauptstellung statt, z. B. durch Verminderung des Abstandes von Objektträger und Deckglas, so verläuft er, wenn die Umstände es ermöglichen, sehr rasch, fast sprungweise. Die Beobachtung der Übergangsformen ist darum weniger leicht, als die der Tropfen in erster oder zweiter Hauptlage. (Bequemer dürfte sich die Beobachtung bei dem neu aufgefundenen p-Diacetylstilbenchlorid [S. 53] gestalten.)

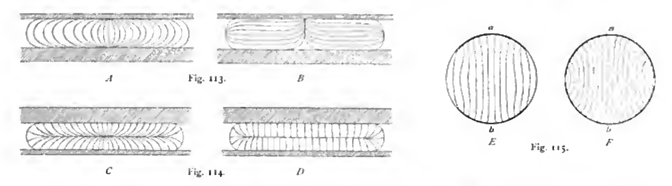
Die Figg. 107—111 zeigen eine fortschreitende Serie der Übergangsformen, welche beim Übergang von der zweiten in die erste Hauptlage bei konstantem Plattenabstand auftreten. Würde man diese Bilder geordnet, einschließlich den dem Anfangs- und Endzustand entsprechenden (Figg. 106 und 112), und sodann dieselbe Reihe in umgekehrter Folge in ein Stroboskop einsetzen, so erhielte man den Anblick eines um eine horizontale Achse rotierenden und deshalb für den Beobachter beständig aus der einen in die andere Hauptlage übergehenden Tropfens.

Vermutlich ist die Ursache der Vergänglichkeit der Übergangsformen, daß die Tropfen in ihrer Lösung nicht ganz frei schweben, sondern durch Schwere oder Auftrieb etwas an die untere oder obere Glasfläche angedrückt werden, so daß die Form nicht genau kugelförmig bleibt. Die beiden Hauptstellungen wären dann aufzufassen als die Lagen, für welche die Deformationsarbeit ein Minimum ist.

c) Pole und Polarachse.

Preßt man einen Tropfen in erster Hauptlage zwischen Objektträger und Deckglas zusammen, so bleibt die Anordnung der Moleküle und mithin auch die Form des Kernpunktes im wesentlichen ungeändert (Fig. 113 *A*), derselbe erscheint nur im Verhältnis zur Ausdehnung des Tropfens kleiner als zuvor.

Denkbar wäre auch eine Änderung der Struktur, wie sie Fig. 113 *B* andeutet, wobei der untere Endpunkt der Symmetrieachse sich in einen am Umfang liegenden Kreis verwandelt.



A Fig. 113. *B*

C Fig. 114. *D*

E Fig. 115. *F*

Wird ein Tropfen in zweiter Hauptlage zu einer Scheibe zusammengedrückt (durch Andrucken des Deckglases gegen den Objektträger), oder bildet er sich in einem sehr dünnen Präparat aus, so kann, wie Fig. 114 *C* andeutet, die Struktur nicht erhalten bleiben, sondern muß etwa in die in Fig. 114 *D* gezeichnete übergehen, was in Ansicht von oben durch die Figuren 115 *E* und *F* dargestellt wird. Tatsächlich scheinen in solchem Falle die Molekülreihen gemäß den Figg. 116 und 117 gegen zwei Punkte zu konvergieren — nennen wir sie Pole —, deren Verbindungslinie, die »Polachse«, senkrecht steht zur Symmetrieachse.

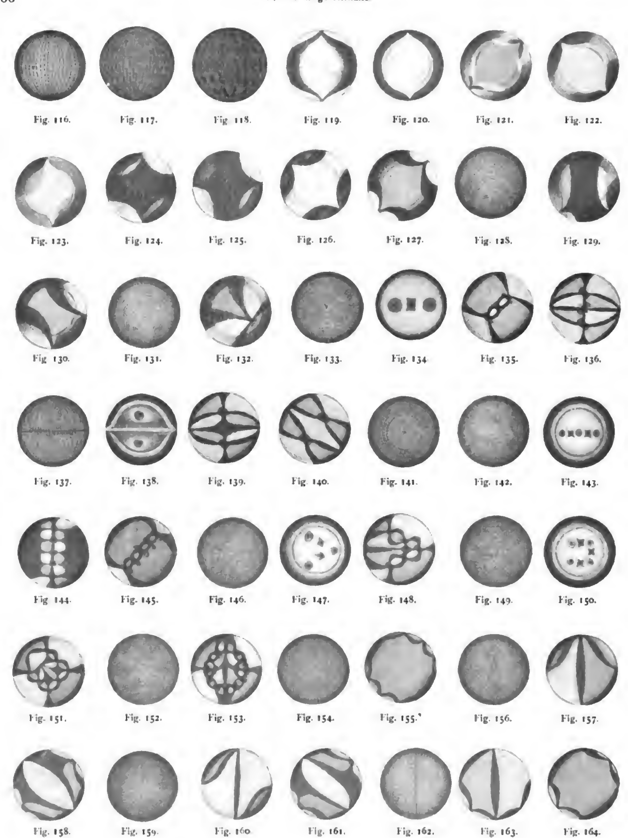


Fig. 116. Fig. 117. Fig. 118. Fig. 119. Fig. 120. Fig. 121. Fig. 122.

Fig. 123. Fig. 124. Fig. 125. Fig. 126. Fig. 127. Fig. 128. Fig. 129.

Fig. 130. Fig. 131. Fig. 132. Fig. 133. Fig. 134. Fig. 135. Fig. 136.

Fig. 137. Fig. 138. Fig. 139. Fig. 140. Fig. 141. Fig. 142. Fig. 143.

Fig. 144. Fig. 145. Fig. 146. Fig. 147. Fig. 148. Fig. 149. Fig. 150.

Fig. 151. Fig. 152. Fig. 153. Fig. 154. Fig. 155. Fig. 156. Fig. 157.

Fig. 158. Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163. Fig. 164.

Der Anblick in gewöhnlichem Licht bei schwacher Deformation ist gegeben durch Fig. 119, bei starker durch Fig. 120.

Demgemäß ändert sich das Verhalten im polarisierten Lichte, wie die Figg. 121—123 zeigen, wobei wie früher angenommen ist, daß der untere Nikol eingesetzt sei, und seine Schwingungsebene (kurze Diagonale) die Richtung von links nach rechts habe.

Die schräge Lage der Quadranten und die Abhängigkeit von der Stellung des Nikols unter oder über dem Präparat erklärt sich wieder durch die verschiedene Stellung der Moleküle in den übereinander liegenden Schichten. Während sie in der mittleren Schicht die in Fig. 117 dargestellte ist, muß sie oben der Fig. 118 entsprechen und unten gerade die umgekehrte sein. Wird zu dem Polarisator ein gekreuzter Analysator zugefügt, so gestalten sich die Erscheinungen naturgemäß, wie man aus den Figg. 124—125 und Figg. 3 u. 4 Taf. XI ersieht.

Die in den Figg. 128—132 dargestellten Formen, welche solche gepreßte Tropfen beim Übergang von der ersten in die zweite Hauptlage zeigen, lassen deutlich erkennen, daß man, wenn die optischen Eigenschaften in der ersten Hauptlage bekannt sind, sie ohne weiteres für die zweite Hauptlage angeben kann, z. B. die Verteilung der weißen und gelben Sektoren, der tief schattierten und blassen Konturen, die Interferenzfarben und die Verteilung der Additions- und Subtraktionsfarben bei Einschiebung eines Gipskeiles.

6. Kopulation von zwei und mehr Tropfen.

Was geschieht nun, wenn sich zwei Tropfen etwa in der ersten Hauptlage soweit nähern, daß sie in Berührung kommen und infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in einen Tropfen zusammenfließen?

Der Versuch zeigt, daß ähnlich wie beim Zusammenfließen eines roten und grünen Öltropfens, wobei im resultierenden Tropfen die rote und grüne Ölmasse durch eine ebene Grenzfläche voneinander geschieden erscheinen, so auch hier beim Zusammenfließen ein einziger, genau kugelförmiger Tropfen entsteht, in dessen beiden Hälften die früheren Strukturen der beiden Teile im wesentlichen erhalten geblieben sind[1].

Am häufigsten ist der Fall, daß die Molekülanordnung einem Lemniskatensystem entspricht, welches die beiden Kernpunkte umschlingt (Fig. 133), und dessen Zentrum als neuer dunkler Punkt erscheint, unterschieden von den beiden ersten dadurch, daß sein Hof nicht rund, sondern viereckig, unter Umständen mehr oder minder kreuzförmig verzerrt ist (Fig. 134). Wir wollen ihn »Konvergenzpunkt« nennen. Das Verhalten solcher Tropfen mit zwei runden Kernpunkten und einem viereckigen Konvergenzpunkt zwischen gekreuzten Nikols zeigen die Figg. 135 und 136.

Bei einer zweiten häufig auftretenden Verbindungsweise haben die Moleküle an der Grenze parallele Richtung. Die Enden der oft deutlich hervortretenden Grenzlinie erscheinen dann gleichsam als Einschnitte im Rande des Tropfens (Figg. 137—140).

Ein dritter Fall ist der, daß sich der zweite Tropfen konzentrisch in den ersten einlagert (Fig. 141). Man sieht dann den Kernpunkt des ersten Tropfens umgeben von einer ringförmigen Schliere, welche dem Konvergenzpunkt im ersten Falle entspricht. Der andere Kernpunkt ist verschwunden.

Ein solcher Tropfen ist z. B. etwas über der Mitte von Fig. 8 Taf. XXI zu sehen. Fälle dieser Art sind selten, da wie bei der von Hagenbach beobachteten Transkristallisation des Eises dann, wenn die Tropfen in übereinstimmender Lage in Berührung kommen, sofortige Verschmelzung zu einem einheitlichen Individuum eintritt (Fig. 184 S. 68).

Die Figg. 142—153 zeigen Vereinigungen von 3, 4 und 6 Tropfen.

Als allgemeine Regel ergibt sich für die manchmal aus einer großen Zahl von Tropfen in erster Hauptlage gebildeten Komplexe, daß die Zahl der Konvergenzpunkte stets um eins kleiner ist als die der Kernpunkte. Es kann also ein Tropfen z. B. 20 runde Kerne aufweisen, die Zahl der viereckigen beträgt dann 19.

Ähnlich gestaltet sich die Vereinigung der Tropfen in zweiter Hauptlage. Die Figg. 154—164 zeigen beispielsweise eine Kombination von zwei, die Figg. 165—167 eine solche von vier Tropfen.

Die Figg. 168 u. 169 stellen die Vereinigung eines Tropfens in erster und eines solchen in zweiter Hauptlage dar, die Figg. 170—183 kompliziertere Fälle, wobei jeweils die Struktur aus den beobachteten Polarisationserscheinungen abgeleitet wurde. Der besseren Vergleichung wegen sind alle diese Figuren in die Form gleichgroßer runder Tropfen gebracht, was in Wirklichkeit natürlich nicht der Fall war. Wie sich in natura diese Erscheinungen

[1] Bei manchen der auf den Tafeln wiedergegebenen Photographien kann man Tropfen erkennen, die gerade im Moment des Zusammenfließens aufgenommen wurden. Man sieht bloß angedeutet die ursprüngliche Form der Tropfen, sowie auch den daraus entstandenen größeren Tropfen, z. B. bei Taf. X Fig. 2.

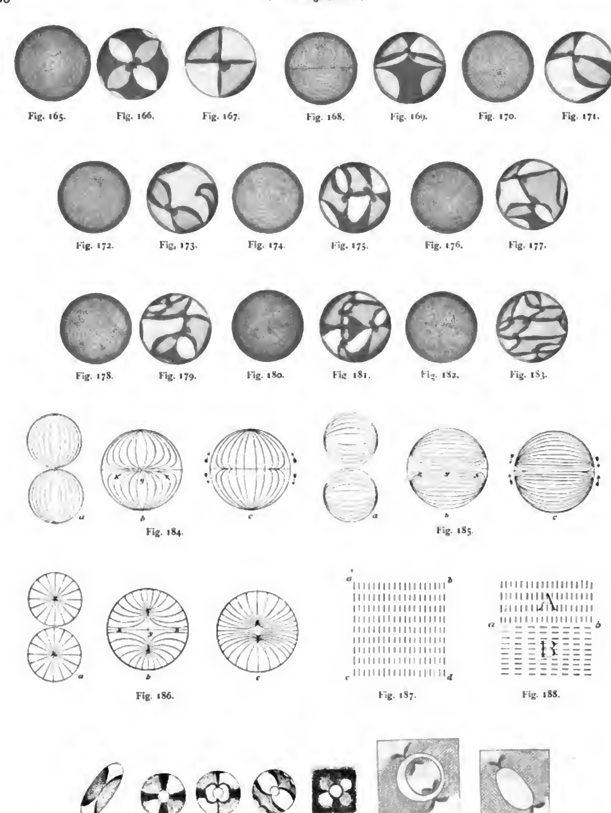


Fig. 165. Fig. 166. Fig. 167. Fig. 168. Fig. 169. Fig. 170. Fig. 171.

Fig. 172. Fig. 173. Fig. 174. Fig. 175. Fig. 176. Fig. 177.

Fig. 178. Fig. 179. Fig. 180. Fig. 181. Fig. 182. Fig. 183.

Fig. 184. Fig. 185.

Fig. 186. Fig. 187. Fig. 188.

Fig. 189. Fig. 190. Fig. 191. Fig. 192. Fig. 193. Fig. 194. Fig. 195.

gestalten, ist wohl deutlich aus den Figg. 1—8 Taf. XII, 1—4 Taf. XIII, 2—7 Taf. XIV, 1—6 Taf. XV, 1—7 Taf. XVI und 1—2 Taf. XVII zu erkennen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die gelbe Farbe in den Photographien als graue Schattierung, die rote als schwarz erscheint. Fig. 1 Taf. XIV zeigt ein Präparat bei Anwendung nur eines Nikols betrachtet, die Figg. 5 u. 6 Taf. XIII den Anblick bei gewöhnlicher Beleuchtung ohne Nikol, wobei man die runden Symmetrie- und viereckigen Konvergenzpunkte auffällig hervortreten sieht.

7. Spontane Homöotropie.

In keinem Falle ist die Struktur der kombinierten Tropfen eine sehr haltbare Nach und nach vergrößert sich die anfänglich etwas größere Hälfte auf Kosten der kleineren bis zu deren gänzlichem Verschwinden, worauf der Tropfen von einheitlicher Struktur erscheint. Gleiches gilt bis zu gewissem Grade auch von allen den komplizierteren beschriebenen Aggregaten, falls sie frei schweben, mindestens nicht an Glasflächen anliegen.

Diese Umlagerungserscheinungen, welche sich nach dem Zusammenfließen der Tropfen vollziehen und durch die Figg. 184—186 dargestellt sind, sind augenscheinlich ganz analog den Vorgängen, die sich in deformierten Massen von ölsaurem Ammoniak abspielen, wobei die Moleküle eine Tendenz zeigen, sich tunlichst parallel zu richten, d. h. sie beruhen auf »spontaner Homöotropie«.

Symmetrie- und Konvergenzpunkte verschwinden immer paarweise, so daß, da die Zahl der ersteren um eins größer ist, schließlich ein Symmetriepunkt übrig bleibt. Dann ist das Aggregat in einen einheitlichen Tropfen übergegangen.

Ist also an der Grenze zweier Individuen die Richtung der Moleküle, wie bei Fig. 188, eine ungleiche, so ist im allgemeinen Gleichgewicht nicht möglich, es tritt an der Grenze der beiden Teile *A* u. *B* eine Kraft auf, welche die Moleküle parallel zu stellen sucht (Fig. 187), wenn nicht, wie in der Figur, die gegenseitige Stellung eine zwillingsartige ist. Ich habe früher diese Kraft als innere Oberflächenspannung bezeichnet[1], indes scheint sie doch wesentlich anderen Charakter zu haben als die Oberflächenspannung, so daß diese Bezeichnung keine zweckmäßige ist.

8. Deformation.

Einfache schwache Zerrungen eines Kristalltropfens bringen Änderungen der Struktur und demgemäß der optischen Eigenschaften hervor, wie Fig. 189 andeutet.

Wird ein plattgedrückter Tropfen sehr stark erwärmt, so kommt er nach und nach zur Auflösung, und zwar nimmt, wohl infolge der S. 34 erwähnten Wärmeströmungen, welche noch durch Ausbreitungsbewegungen (Kontaktbewegungen) verstärkt werden, die Dicke zunächst in der Mitte am meisten ab, bis schließlich dort zuerst ein kreisrundes Loch entsteht, welches sich immer weiter ausbreitet, so daß sich der Tropfen in einen Ring verwandelt, der entweder als solcher verschwindet oder zunächst an einer Stelle aufreißt und sich in einen kleineren Tropfen zusammenzieht.

Je nachdem sich der Tropfen in der ersten oder zweiten Hauptlage befindet, sind die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols die in Fig. 190 oder die in den Figg. 191 u. 192 dargestellten. Gleiches gilt auch, wenn aus irgend einer Ursache im Inneren der flüssigen Masse sich eine Luftblase bildet. Die Fig. 193 zeigt eine solche in einem größeren gleichmäßig auslöschenden Kristall, die Fig. 194 stellt eine größere Masse mit Hohlraum dar, in dessen flüssigem Inhalt sich ein Kristalltropfen abgeschieden hat. Nach dem Zusammenfließen desselben mit der Hauptmasse waren die optischen Erscheinungen die in Fig. 195 dargestellten.

Die Änderung der inneren Struktur bei der Deformation kann in jedem Falle leicht vorhergesagt werden, wenn man berücksichtigt, daß, wie die Beobachtungen lehren, die Moleküle an der Oberfläche stets derselben parallel bleiben, und die übrigen sich nach den an der Oberfläche befindlichen richten.

Eine andere Art von Deformation des Tropfens in der ersten Hauptlage ist die, daß etwa infolge von Adhäsion am Glase während der Bewegung, der Symmetriepunkt zu einem Strich ausgezogen wird (Figg. 196—201). Im polarisierten Lichte scheint sich derselbe in solchem Falle gewissermaßen in zwei Punkte zu spalten, die sich mit gleicher oder verschiedener Geschwindigkeit voneinander entfernen (Figg. 199 u. 200). Zwischen gekreuzten Nikols scheint daher jeder Punkt die Hälfte des schwarzen oder farbigen Kreuzes mit sich fortzunehmen, und sind die Punkte an diametral entgegengesetzten Stellen des Umfanges angelangt, so bilden die ehemaligen Kreuzarme die hyperbelartigen Büschel, welche in Fig. 127 dargestellt sind[2].

---

[1] O. Lehmann, Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chemie. 5, 530. 1890.

[2] Man vergleiche auch die Figg. 105, 132, 130 und 127, welche in dieser Reihenfolge eine Serie bilden.

Da in diesem Falle die Ebene, in welcher die konvergierenden Molekülreihen liegen, senkrecht steht zu der im erstbetrachteten Falle, ist hieraus zu schließen, daß die »Pole« Punkte sind, gegen welche die Moleküle von allen Seiten her konvergieren, so daß von oben betrachtet die Molekularanordnung eine radiale wäre.

Denkt man sich einen Tropfen so gestellt, daß die Achse senkrecht steht, und so flach gepreßt, daß im wesentlichen nur die mittlere Molekülschicht zur Wirkung kommt, so werden, gleiche Stellung des Polarisators, wie oben angenommen, die gelben Sektoren oben und unten, die weißen rechts und links erscheinen müssen, wie tatsächlich in vereinzelten Fällen beobachtet wurde.

Derart beschaffene Tropfen werden beim Übergang in den Zustand, bei welchem die Pole am Rande liegen, welcher Übergang wie im vorigen Falle durch Spaltung des zentralen Punktes hervorgebracht gedacht werden kann, farblos erscheinen, wenn die Polachse senkrecht steht zur Schwingungsrichtung des Lichtes, und gelb, wenn sie dazu parallel läuft, also gerade umgekehrt wie die normalen Tropfen in zweiter Hauptlage. Da die Beobachtung nur in vereinzelten Fällen gemacht wurde, und zwar in Anwesenheit von Zucker, wobei die weiter unten zu besprechenden Komplikationen eintreten, kann das Auftreten solcher Strukturen bis jetzt nicht als sichergestellt gelten.

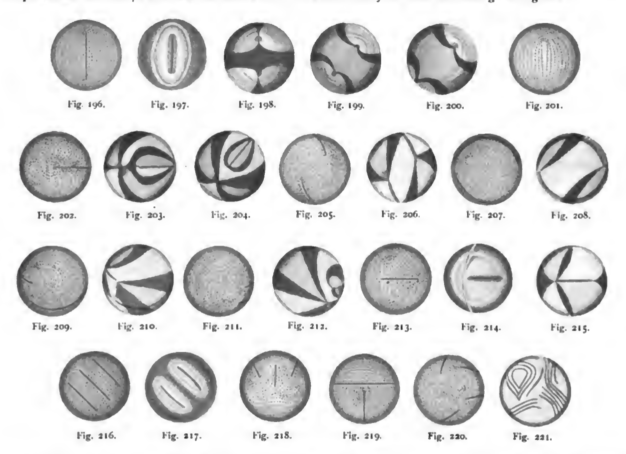


Fig. 196. Fig. 197. Fig. 198. Fig. 199. Fig. 200. Fig. 201.

Fig. 202. Fig. 203. Fig. 204. Fig. 205. Fig. 206. Fig. 207. Fig. 208.

Fig. 209. Fig. 210. Fig. 211. Fig. 212. Fig. 213. Fig. 214. Fig. 215.

Fig. 216. Fig. 217. Fig. 218. Fig. 219. Fig. 220. Fig. 221.

Werden die Enden eines U-förmig verzerrten oder auf irgend eine Weise an einer Stelle künstlich eingeschnittenen Tropfens zum Zusammenfließen gebracht, so kann ein ringförmiger Tropfen oder ein solcher mit einem langgestreckten Kernpunkt entstehen (Figg. 202—204).

Was die Streckung der Kernpunkte anbelangt, deren schon oben S. 69 gedacht wurde, so zeigt sie sich besonders auffällig bei sehr dicken Tropfen. Man kann hier deutlich erkennen, daß der Kernpunkt nichts anderes ist als die punktförmig verkürzt gesehene Symmetrieachse. Haften die beiden Enden am Glase an, und verschiebt man Deckglas und Objektträger etwas gegeneinander, so nimmt die Symmetrieachse schiefe Lage an, sie erscheint als gerader oder krummer Strich, und bei fortgesetztem Hin- und Herschieben des Deckglases scheint sie sich in ihrem Hofe wie ein Wurm, welcher aus einer trichterartigen Vertiefung hervorragt, hin und her zu bewegen. Bei sehr starker Verschiebung verlängern sich in gleicher Weise der Trichter und die scheinbar frei in ihm liegende wurmförmige Achse.

Bei ausgedehnten zusammengesetzten Massen von größerer Dicke recken sich alle Kern- und Konvergenzpunkte, sowie die scheinbaren Einschnitte vom Tropfenrande (Pole), schon infolge der thermischen Strömungen zu Strichen aus. Sehr häufig kommt der Fall vor, daß ein Konvergenzpunkt sich halbkreisförmig um den nächsten Kernpunkt herumzieht. Die Figg. 205—220 zeigen (zum Teil schematisch) komplizierte Fälle der Streckung von Kernpunkten bei einfachen und zusammengesetzten Tropfen. Nicht selten laufen die Schlieren ringförmig in sich zurück; häufig auch dehnen sie sich zu relativ ungeheuer langen Streifen aus, welche das ganze Gesichtsfeld durchziehen und in mannigfaltigster Weise gebogen und gewunden sind (Fig. 221).

Solche Streifen können auch dadurch entstehen, daß die flüssig kristallinische Masse an einem kleinen Hindernis vorbeiströmt, wie Fig. 222 andeutet, oder wenn eine Luftblase, an deren Umfang sich ein Kernpunkt festgesetzt hat, durch die Masse hindurchwandert. Gewöhnlich nimmt hierbei die Luftblase eine größere Anzahl von Kernpunkten mit sich, und man erhält deshalb ein ganzes Bündel paralleler Schlieren. An ein solches Band können sich andere anlegen, welche an einer Stelle wieder umbiegen und eine andere Richtung einschlagen usw. Ihrem Wesen nach und auch nach ihrem optischen Verhalten entsprechen diese Streifen den früher beschriebenen »öligen Streifen« des Cholesterylbenzoats und der ähnlich sich verhaltenden Stoffe. Zwischen gekreuzten Nikols werden sie ähnlich wie einfache Kristalle beim Drehen um 360° viermal hell und dunkel. Durch die sehr starke Lichtbrechung, welche die Fäden schon an sich als fast schwarze Linien auftreten läßt, wird allerdings die Beobachtung sehr erschwert.

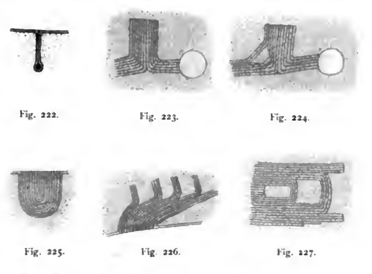


Fig. 222. Fig. 223. Fig. 224.

Fig. 225. Fig. 226. Fig. 227.

Die Figg. 223, 224 (dieselbe Gruppe etwas später), 225, 226 und 227 zeigen verschiedene Formen dieser sonderbaren Gebilde schematisch.

Die Figg. 1—6 Taf. XXII stellen Photographien verschiedener Präparate mit strichförmig verzerrten Symmetrie- und Konvergenzpunkten in gewöhnlicher Beleuchtung dar, ebenso die Figg. 1, 2, 5, 6 Taf. XXIII; 6, 7, 8, 9, 10 Taf. XXIV. Die Figg. 3, 4, 7 Taf. XXIII und 1, 4 Taf. XXIV stellen dieselbe Erscheinung in polarisiertem Licht dar und Fig. 5 Taf. XXIV bei gekreuzten Nikols.

9. Zerteilung von Kristalltropfen.

Zerschlägt man einen gewöhnlichen Kristall in zwei Teile, so stellt jeder Teil ein neues Individuum dar und kann in übersättigter Lösung wieder zur vollkommenen Form ausheilen. Bei fließenden Kristallen bewirkt schon die Oberflächenspannung das Ausheilen. Auch bei einem Kristalltropfen kann mechanische Teilung leicht bewirkt

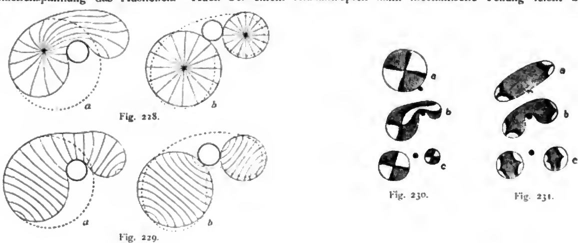


Fig. 228.

Fig. 229.

Fig. 230. Fig. 231.

werden, indem man ihn nötigt, an einem zwischen den beiden Gläsern eingeklemmten Hindernis, beispielsweise einer Luftblase, vorbeizuströmen, oder wenn sich eine größere Luftblase quer durch ihn hindurchbewegt.

Sobald die Blase auftrifft, wird er von ihr, wie die Figg. 230a, b, c und 231a, b, c (Nikols gekreuzt) andeuten, zuerst entsprechend deformiert und schließlich in zwei Teile zerschnitten, von welchen jeder sofort wieder Kugelform annimmt und ebenso wie das ursprüngliche Individuum zwei Kerne aufweist. Die Figuren 228a, b, c und 229a, b, c zeigen die entsprechenden Änderungen des Verlaufs der Strukturlinien.

Die Luftblase selbst behält dabei ihre Kugelform durchaus bei.

10. Rotation und Drillung.

Eine eigentümliche Erscheinung, welche sich vorwiegend bei den Tropfen in zweiter Hauptstellung zeigt, ist deren beständige Rotation entgegen der Richtung des Uhrzeigers, wenn das Präparat von unten erwärmt wird, so daß sie sich in einem aufsteigenden Flüssigkeitsstrome[1] befinden.

Befinden sich in der umgebenden Flüssigkeit kleine schwimmende Körperchen, so erkennt man keine merkliche Bewegung derselben, sie rotiert selbst also nicht mit, nur der Kristalltropfen in derselben rotiert wie ein Reaktionsrad in einer festen reibungslosen Hülle. Haben sich an einer Stelle zahlreiche Kristalltropfen ausgeschieden und infolge von Mangel an Raum zu sechseckigen Polyedern abgeplattet (Fig. 232), so wird dadurch die Rotation kaum beeinträchtigt. Alle drehen sich entgegengesetzt dem Uhrzeiger, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen.

Fig. 232.

Bei größeren Tropfen erkennt man deutlich, daß die treibende Kraft am Umfang wirkt, insofern die Mitte des Tropfens mehr und mehr zurückbleibt (wohl teilweise infolge der Reibung am Glase), so daß schließlich die Rindenschicht gegen das Innere vielfach tordiert wird.

Tropfen in der ersten Hauptlage rotieren im allgemeinen nicht — oder wenn es stattfindet (namentlich wenn Deformationen am Rande eintreten) — ebenso wie die in zweiter Hauptlage entgegen der Richtung der


Fig. 233.



Fig. 234. Fig. 235.


Fig. 236.


Fig. 237.


Fig. 238.


Fig. 239.

Bewegung des Uhrzeigers. Die Verdrehung der Struktur im Inneren findet aber anscheinend[2] im Sinne der Uhrzeigerbewegung statt (Fig. 233), wie man aus der in Fig. 234 wiedergegebenen Verdrehung des zwischen gekreuzten Nikols auftretenden schwarzen oder farbigen Kreuzes schließen kann. Photographien nach der Natur sind gegeben auf Taf. XXIV Fig. 2 und 3 und Taf. XXVI Fig. 7[3].

Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole am Rande besitzen, werden durch die Rotation so verzerrt, daß sich die Pole zu Streifen ausdehnen, welche scheinbar schräge Einschnitte am Rande des Tropfens bilden (Figg. 235 und 236).

Die Erklärung für das Auftreten der Drehungen sowie dafür, daß die Drehungsgeschwindigkeit mit der Temperaturdifferenz zwischen Objektträger und Deckglas zunimmt, wie die Beobachtungen lehren, gibt die Annahme, daß die Tropfen auch anisotrop sind bezüglich der äußeren Reibung, und zwar so, wie es der Fall sein muß, wenn die Moleküle die Form haben, die von vornherein angenommen wurde. Dann nämlich verhalten sich die schrägen Endflächen der Moleküle gegenüber den durch die Temperaturdifferenz zwischen Objektträger und Deckglas bedingten aufsteigenden Flüssigkeitsströmen wie Turbinenschaufeln, und man kann sich leicht an einem

[1] Außer der Strömung infolge der Verminderung des spezifischen Gewichts dürfte, wahrscheinlich sogar weitaus vorwiegend, die Strömung infolge der Kontaktbewegung in Betracht kommen, welche dadurch bedingt ist, daß auf der unteren direkt erwärmten Seite der Tropfen die Oberflächenspannung geringer ist als auf der oberen, somit eine beständige Ausbreitung dieser unteren Oberflächenschicht nach der oberen Seite eintreten muß, wobei die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht mit in die Strömung versetzt wird.

[2] Bei reinen Stoffen konnte ich allerdings solche Verdrehungen nicht erhalten, sondern nur bei Mischungen mit Stoffen, welche entgegengesetztes Rotationsbestreben haben, so daß weitergehende Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

[3] Quincke (Ann. d. Phys. 7, 717, 1902) beobachtete bei Mischungen von Calciumnitratlösung mit Lösung von Ätzkali das Entstehen von kleinen Sphärokristallen, welche in ähnlicher Weise Kreuze mit gekrümmten Armen zeigten, vergleichbar den Airyschen Spiralen.

mit solchen ausgestatteten Kugelmodell (Fig. 243) klar machen, daß die Rotation im einen oder im entgegengesetzten Sinn erfolgen muß, je nachdem die Tropfen die erste oder zweite Hauptlage haben. Durch Anblasen von Luft oder Aufspritzen von Wasserstrahlen aus einer Brause kann dies leicht experimentell demonstriert werden [1].

Daß die Rotationsrichtung z. B. für die zweite Hauptlage stets der des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, weist darauf hin, daß die Endflächen der Moleküle immer nur eine der beiden möglichen Spiralen um die Symmetrieachse bilden, daß die Moleküle somit *hemimorph* sein, d. h. der *sphenoidischen Klasse des monosymmetrischen Systems* angehören müssen.

Die linsenartige Schliere, welche sich im Innern der Tropfen in zweiter Hauptlage zeigt, wird infolge dieser Rotation zu einer *S-förmigen Figur* verzerrt, wie die Figg. 236—239, welche verschiedene Stadien der Verzerrung andeuten, erkennen lassen.

Selbstverständlich zeigt sich im polarisierten Licht eine der Verdrehung entsprechende Änderung der Verteilung der weißen und gelben Felder und zwischen gekreuzten Nikols eine Änderung der dunkeln oder farbigen Streifen.

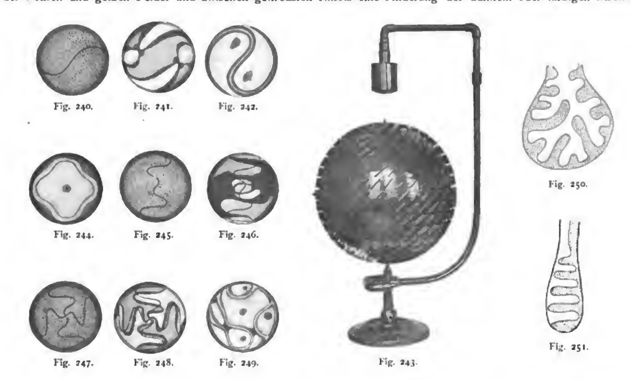


Fig. 240. Fig. 241. Fig. 242. Fig. 244. Fig. 245. Fig. 246. Fig. 247. Fig. 248. Fig. 249. Fig. 243. Fig. 250. Fig. 251.

Man kann sich die Verzerrung dadurch hervorgerufen denken, daß der Antrieb zur Rotation am Umfang erfolgt, und das Innere des Tropfens, sei es infolge von Trägheit, sei es wegen Adhäsion am Glase, nicht mit gleicher Schnelligkeit folgen kann.

In der Tat wird bei steigender Rotationsgeschwindigkeit die S-förmige Schliere schließlich, wie Fig. 238 zeigt, zu einer *Spirale* ausgedehnt, welche so viele Windungen erhalten kann, daß der Tropfen scheinbar eine feine *Schraffierung in konzentrischen Kreisen* zeigt. Diese Schraffierung kann plötzlich verschwinden, um dann sofort wieder von neuem zu entstehen [2].

Anscheinend schwer zu vereinigen mit unserer Deutung ist, daß *die Spitzen des S oder der Spiralen bei der Rotation wie die Spitzen eines Flugrades rückwärts laufen.*

Da der Tropfen eine leicht bewegliche flüssige Masse, kein breiartiger starrer Körper ist, kann man sich vielleicht vorstellen, daß die Kraft die Moleküle an der Oberfläche, weil ihre Schwerpunkte gewissermaßen festgehalten

[1] Daß die Rotationsgeschwindigkeiten in beiden Lagen sehr verschiedene sind, kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß für die eine Richtung der Flüssigkeitsströme die Schaufeln nachgiebig sind und demgemäß nicht mit voller Kraft in Bewegung gesetzt werden.

[2] Gewöhnlich zeigt sich dabei an einer Stelle eine eigentümliche Knickung der Streifen, welche z. B. in der Photographie Taf. XXII Fig. 3 deutlich zu erkennen ist.

werden, in Rotation versetzt, so daß diese auf der Innenseite, wo die Richtung der Bewegung die umgekehrte ist wie außen, ähnlich wie zwischen Tropfen und Lösung gelagerte Friktionsräder das Innere des Tropfens in entgegengerichtete Drehung zu versetzen streben.

11. Grenzlinien und Wellen.

Bei dünneren Präparaten bringt starke Erhitzung eine eigenartige wellenförmige Fältelung an den Rändern hervor (Figg. 244 u. 250—251). Gleichzeitig treten die Grenzlinien der Teile zusammengesetzter Tropfen, welche sonst unsichtbar sind, insbesondere bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle, sei es als helle, sei es als dunkle Linien sehr scharf hervor, so daß sich auch in den kompliziertesten Fällen die Struktur der Masse leicht übersehen läßt (Figg. 240—249). Ursache ist jedenfalls das Rotationsbestreben der einzelnen Teile, welches zu einer Verlängerung der Grenzlinien und zur Aufrichtung der Moleküle längs denselben führt.

Die Figg. 3, 4, 5, 6 Taf. XVII und 1, 2, 3, 4, 5 Taf. XVIII zeigen solche stark hervortretende Grenzlinien bei Beleuchtung mit gewöhnlichem Licht; die Figg. 6, 7 Taf. XVIII und 1 Taf. XIX und 1 Taf. XX bei Anwendung von polarisiertem Licht; Figg. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Taf. XIX bei gekreuzten Nikols. Wellenartige Deformation ist dargestellt in den Figg. 2, 3, 4, 5, 6 Taf. XX und 1, 2, 3, 4, 5, 7 Taf. XXI. Die Photographien 6 u. 8 Taf. XXI zeigen spiralige Verdrehung von Tropfen.

12. Magnetisches Verhalten.

Die Doppelbrechung der Kristalltropfen ist den Grundsätzen der elektromagnetischen Lichttheorie gemäß ein Beweis dafür, daß die Tropfen, d. h. deren Moleküle auch anisotrop sind bezüglich der Dielektrizitätskonstante.

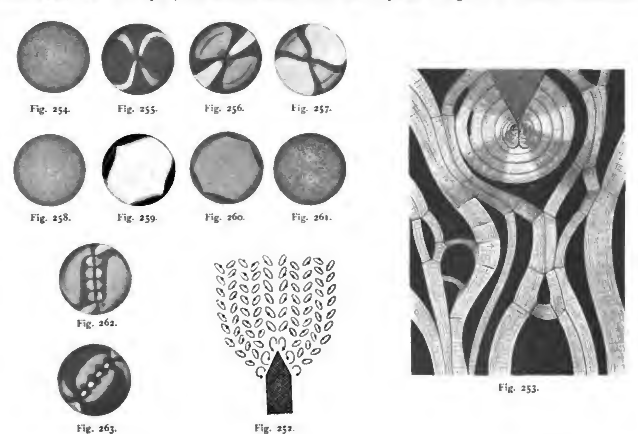


Fig. 254. Fig. 255. Fig. 256. Fig. 257. Fig. 258. Fig. 259. Fig. 260. Fig. 261. Fig. 262. Fig. 263. Fig. 252. Fig. 253.

Versuche, dies direkt nachzuweisen durch Einbringen der Tropfen in ein konstantes elektrisches Feld hatten keinen Erfolg[1], da dann kontinuierliche Rotationen (Fig. 252) eintraten, in gleicher Weise und aus gleichen Ursachen, wie

[1] Vgl. auch O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 221. 1889.

ich dies früher bei anderen Präparaten dargelegt habe[1]. Fig. 253 stellt die analogen Rotationserscheinungen bei fließenden Kristallen von Cholesterylbenzoat dar.

Das Auftreten des Dichroismus läßt auf Anisotropie bezüglich der elektrischen Leitungsfähigkeit schließen, welche ebenfalls nicht direkt nachgewiesen werden konnte[2].

Sehr gut ließ sich dagegen die magnetische Anisotropie bei Azoxyphenetol, Azoxyanisol und Methoxyzimtsäure in einem Magnetfeld von ca. 3000—8000 Kraftlinien pro Quadratcentimeter nachweisen. Sobald das Feld erregt wurde, zeigten die Moleküle ein Bestreben, sich den magnetischen Kraftlinien parallel zu stellen, natürlich, da die molekulare Richtkraft entgegenwirkt, in um so höherem Maße, je größer die magnetische Kraft war (Figg. 254—257). Photographien nach der Natur sind wiedergegeben in Taf. XXXV Figg. 2, 4, 6, 7; Taf. XXXVI Figg. 2, 5, 6; Taf. XXXVII Fig. 4; Taf. XXXVIII Figg. 2, 3, 6.

Daß freischwebende Kristalle oder aus solchen geschliffene Kugeln sich im Magnetfelde der Richtung der magnetischen Kraft entsprechend einstellen, ist schon oftmals beobachtet worden.

Hier liegt zum ersten Male eine Beobachtung vor, daß auch ohne Bewegung des Körpers im ganzen und ohne Änderung seiner Form eine Drehung der Moleküle möglich ist, ähnlich wie man sie zur Erklärung der magnetischen Influenzwirkung im Eisen schon seit langer Zeit angenommen hat[3].

Außer dieser Drehung der Moleküle macht sich allerdings gleichzeitig auch eine Tendenz des Tropfens geltend, sich als Ganzes so zu drehen, daß die Symmetrieachse horizontal steht. Diese Stellung hatten wir als zweite Hauptlage bezeichnet. Man kann also kurz sagen: Die Tropfen zeigen im horizontalen Magnetfeld ein Bestreben, die zweite Hauptlage anzunehmen, und zwar so, daß die Symmetrieachse äquatorial steht.

Bei den gepreßten Tropfen in zweiter Hauptlage suchen sich ebenfalls die Moleküle möglichst den Kraftlinien parallel zu richten (d. h. so, daß ihre Auslöschungen parallel und senkrecht zu den Kraftlinien gerichtet sind), und die Pole am Rand begeben sich in solche Lage, daß die Polachse axial, d. h. gleichfalls den Kraftlinien parallel wird (Figg. 258—260).

Beim Verschwinden des magnetischen Feldes kehren die Moleküle sofort ohne meßbare Zeitdauer in die frühere Anordnung zurück.

Durchsetzen die magnetischen Kraftlinien das Präparat senkrecht zum Objektträger, also in der Richtung des Sehens, so nehmen die Tropfen sämtlich die erste Hauptstellung an.

Die Figg. 261—263 stellen die Wirkung auf einen zusammengesetzten Tropfen dar.

Auch auf eine größere zusammengesetzte Masse wirkt natürlich ein Magnetfeld derart ein, daß sich die Moleküle vorwiegend den Kraftlinien parallel richten, somit die Hauptmasse zwischen gekreuzten Nikols einheitliche Auslöschung zeigt, und nur die Kern- und Konvergenzpunkte, sowie die Pole oder scheinbaren Einschnitte am Rand durch schmale abwechselnd helle und dunkle Streifen verbunden erscheinen.

Die Tafeln XXXV Figg. 2, 4, 6, 7, 8; XXXVI Figg. 1—6; XXXVII Figg. 1—6, 9; XXXVIII Figg. 2—7 zeigen eine größere Zahl von Aufnahmen nach der Natur, bei welchen diese Streifen auf gleichmäßig grauem Grunde deutlich erkennbar sind. Da, wo einfache Kristalltropfen auftreten, erkennt man ebenso ohne weiteres, daß ihre Achsen alle parallel sind.

Die Fig. 1 Taf. XXXVIII stellt ein stark erhitztes und deshalb von Wellenlinien durchzogenes Präparat im polarisierten Lichte dar, Fig. 5 Taf. XXXVIII dasselbe während der Einwirkung des Magnetfeldes. Wie man sieht, ist hier nur auf der rechten, verhältnismäßig einfach beschaffenen Seite eine Einwirkung zu erkennen, während im übrigen die Kraft der Wärmeströmungen und der durch die Wärme hervorgerufenen Rotationen überwog.

13. Mischkristalle.

Feste Kristalle können bekanntlich Mischungen mit isomorphen bilden. Man kann fragen, ist ebenso auch eine Kopulation chemisch ungleich zusammengesetzter Kristalltropfen möglich? Der Versuch lehrt, daß die Kristalltropfen jeder der drei Verbindungen Azoxyphenetol, Azoxyanisol und Äthylmethyl-Azoxyanisol gegenseitig wie zwei gleichartige Tropfen oder zwei Öltropfen miteinander verschmelzen können; auffallende Erscheinungen ergeben sich aber dabei nicht, da die Ähnlichkeit der Tropfen zu groß ist[4]. Zur Ausführung des Versuchs kann man die

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 14 p. 305. 1894.

[2] Vielleicht können zu deren Bestimmung die angedeuteten Rotationen Verwendung finden. (Vgl. auch L. Graetz, Ann. d. Phys. 1 p. 530. 1900). Nach M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900, beweist die Absorption des Lichtes zunächst nur das Vorhandensein von Resonatoren für die Lichtschwingungen. Ob lediglich diffuse Reflexion der Strahlen oder Umsetzung in Stromwärme stattfindet, müßte noch näher nachgewiesen werden.

[3] Siehe auch Schmauß, Ann. d. Phys. 12. 186 1903 (Majoranas Doppelbrechung im Magnetfeld).

[4] Manche der auf den Tafeln wiedergegebenen Photographien beziehen sich auf solche Mischungen; ich habe dies indes nicht ausdrücklich erwähnt, da anscheinend keine Unterschiede gegenüber den Formen der reinen Substanzen auftreten.

Tropfen z. B. in geschmolzenem Zucker suspendiert halten. Infolge der Differenz der Oberflächenspannungen wird im allgemeinen der eine Tropfen den anderen umhüllen.

Von besonderem Interesse erscheint, ob in solchen kombinierten Tropfen eine allmähliche Diffusion der einen Substanz in die andere stattfindet.

Zur Untersuchung wurde zunächst die Mischung von Azoxyphenetol und Azoxyanisol benutzt, da die erfolgte Mischung leicht durch die Erniedrigung des Erstarrungspunktes kontrollierbar ist. Bei Ausführung des Versuchs war es natürlich nötig, zu verhindern, daß vom Momente der Berührung an die Temperatur über die Schmelztemperatur, d. h. die Übergangstemperatur in die isotrope flüssige Modifikation stieg, denn wenn auch nur für eine dieser Substanzen diese Temperatur erreicht ist, findet alsbald Lösung der flüssigen Kristalle der anderen in diesem Schmelzfluß statt, und beim Wiederabkühlen kristallisieren naturgemäß aus dieser Lösung tropfenförmige (flüssige) Mischkristalle, der Versuch würde also nichts über die Bildung flüssiger Mischkristalle durch Diffusion aussagen.

Es wurde deshalb zunächst eine kleine Menge des höher schmelzenden Azoxyphenetols unter einem größeren Deckglas geschmolzen, so daß die Schmelze den Raum unter demselben nur teilweise ausfüllte. Nachdem hierauf wieder Erstarrung eingetreten war, brachte man einige Körnchen des leichter schmelzbaren Azoxyanisols an den Rand des Deckglases und erhitzte bei fortwährender Beobachtung im polarisierten Licht bis zur Umwandlung in die flüssig kristallinische Modifikation, welche sich durch Kapillarwirkung alsbald in den noch freien Raum unter das Deckglas hineinzog und mit dem erstarrten Azoxyphenetol in Berührung kam. Nun wurde die Grenzlinie auf einen bestimmten Mikrometerteilstrich eingestellt und die Temperatur längere Zeit konstant gehalten.

Es ergab sich, daß die Grenzlinie fortwährend nach der Seite des Azoxyphenetols hin wandert, daß also die Kristalle desselben sich in dem flüssig kristallinischen Azoxyanisol auflösen. Da Bildung von Mischkristallen[1] nur zwischen den flüssigen Modifikationen möglich ist und auch bereits bekannt ist, daß die Umwandlungstemperatur beim Kontakt zweier verschiedener Stoffe niedriger wird, so muß man diesen Vorgang jedenfalls so auffassen, daß nicht direkt das feste Azoxyphenetol zur Auflösung gelangt, sondern daß sich an der Grenze das flüssig kristallinische bildet, und dieses allmählich in das flüssig kristallinische Azoxyanisol diffundiert[2].

Der Versuch wurde mit genau gleichem Erfolg bei Azoxyphenetol und dem sehr leicht schmelzbaren Äthyl-Methylazoxyanisol wiederholt. Damit scheint erwiesen zu sein, daß das Vermögen fester Körper, Mischkristalle zu bilden, genau dem Vorgang der Mischung oder Diffusion bei flüssigen Körpern entspricht, indes ist der Beweis nicht zwingend.

Aus der Mischung der flüssig-kristallinischen Modifikationen kristallisiert jede feste aus wie aus einer Lösung. Bringt man die flüssig-kristallinischen Modifikationen zweier Stoffe unter dem Deckglas in Kontakt und läßt erkalten, so wachsen, ganz wie bei Erstarrung zweier in Kontakt befindlicher mischbarer, aber im übrigen indifferenter Schmelzflusse, die Kristalle gegeneinander zu und verzinken sich beim Zusammentreffen, indem die einen in die Zwischenräume zwischen den anderen hineinwachsen.

Die Übergangstemperatur in den festen Zustand in der Mischzone zeigte sich bei dem Gemisch von Azoxyphenetol und Azoxyanisol erniedrigt.

Der Grund liegt darin, daß die beiden festen Modifikationen in beschränktem Maß Mischkristalle bilden können, und zwar die gewohnlichen Kristalle des Azoxyphenetols mit der labilen, blaßgelben Modifikation des Azoxyanisols. In der Mischzone geht also das Gemenge der flüssigen Kristalle direkt in Mischkristalle der festen über, und es ist natürlich die Umwandlungstemperatur verschieden, sowohl von der des reinen Azoxyphenetols, wie des reinen Azoxyanisols.

Die Umwandlungstemperatur des ersten ist nach den Bestimmungen Gattermanns = 134°, die des anderen für die stabile Modifikation = 116°. Für die labile Modifikation ist sie meinen mikroskopischen Beobachtungen zufolge etwas niedriger (vielleicht = 110°) ganz entsprechend dem Satz, daß labile Modifikationen niedrigeren Schmelzpunkt haben, obschon es sich hier nicht um Schmelzung, sondern Übergang in die flüssig kristallinische Modifikation handelt.

Die Umwandlungstemperatur der Mischkristalle liegt also niedriger als beide (134° und 110°), vielleicht etwa bei 100°. Man sieht deshalb die Mischzone länger kristallinisch flüssig bleiben, und erst wenn diese (zu 100° angenommene) niedrige Temperatur erreicht ist, erstarrt sie fast plötzlich zu Kristallen von etwas anderem Aussehen als die bereits vorhandenen, zu den Mischkristallen.

Was die Form dieser anbelangt, so habe ich versucht, durch Mischung der Lösungen (in Methylenjodid) darüber Aufschluß zu erhalten, indem die Lösungen in gewohnter Weise in Kontakt gebracht wurden. Auf Seite des

[1] Allerdings nicht isomorpher, wenigstens nicht nachweisbar isomorpher Mischkristalle.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 41, 534, 1890.

Azoxyanisols schieden sich große blaßgelbe Blätter aus, welche später von den gelben (farblos-gelb dichroitischen) monosymmetrischen Prismen der stabilen Modifikation aufgezehrt wurden. Auf Seite des Azoxyphenetols bildeten sich die nadelförmigen Kristalle dieses Körpers und wuchsen regelmäßig bis zur Mischzone hin. Dort machten sie Halt und erhielten nun sehr merkwürdige, rechtwinklig zu beiden Seiten sich abzweigende Fortsätze. Diese Fortsätze verjüngten sich im allgemeinen zu feinen nadelartigen Spitzen, ohne indes eine glatte Oberfläche anzunehmen, welche vielmehr zackig und vielfach quergestreift war. Da, wo die Spitzen in eine an der anderen Substanz reichere Region hineinragten, besetzten sie sich teils regelmäßig, teils unregelmäßig mit feinen Lamellen der labilen Modifikation derselben.

Daß die Fortsätze wirklich Mischkristalle beider Substanzen sind, wurde daran erkannt, daß sie von den allmählich sich bildenden stabilen Prismen des Azoxyanisols nach und nach aufgezehrt wurden, indes nicht im festen Zustande, sondern nur unter Vermittlung des Lösungsmittels und weit langsamer, als die reinen labilen Kristalle. Auch die großen Blätter des Azoxyanisols nahmen da, wo sie in die Mischzone hineinwuchsen, etwas von dem Azoxyphenetol auf, wie gleichfalls aus der verminderten Umwandlungsfähigkeit geschlossen wurde.

Schenck[1] erhielt bei Auflösungen von flüssig-kristallinischem p-Azoxyphenetol in p-Azoxyanisol nicht wie gewöhnlich eine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Umwandlungspunktes in die isotrop flüssige Modifikation, und zog hieraus den Schluß, daß die flüssigen Kristalle isomorphe Mischungen bilden, gelangte somit auf anderem Wege zu dem Ergebnis, zu dem ich bereits früher durch die beschriebenen eigenen Versuche gelangt war. In der Tat gelang es ihm, auf Grund dieser Annahme die beobachtete Erhöhung des Umwandlungspunktes aus den Lösungsgesetzen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu berechnen.

Bezüglich der Erstarrung dieses isomorphen Gemisches schreiben Schenck und Schneider[2]: »Im festen Zustand haben p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol verschiedene Kristallform, eine Bildung fester isomorpher Mischkristalle findet daher nicht statt[3]. Beim Erstarren des flüssigen isomorphen Kristallgemisches scheidet sich reines Lösungsmittel, reines p-Azoxyanisol aus, es ist eine osmotische Arbeit zu leisten, die Folge ist eine Depression des Erstarrungspunktes gegenüber dem Erstarrungspunkt des reines Lösungsmittels.«

14. Isotrope und feste Beimischungen.

Ich habe auch versucht, mit den kristallinischen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten zu mischen und darin feste kristallisierte Körper (ca. 30—40 verschiedenartige, und zwar solche, welche sich in dem Schmelzfluß der betreffenden Substanzen leicht auflösen) zu lösen, indes meist ohne den mindesten Erfolg, obschon die kristallinischen Flüssigkeiten unter sich, wie beschrieben, in beliebigen Verhältnissen mischbar sind. Wurden die fremden Substanzen in dem Schmelzfluß gelöst und nun dieser abgekühlt, so schieden sich die flüssigen Kristalle im allgemeinen völlig rein als Tropfen in dem Gemenge der übrigen noch flüssigen Substanzen ab, welche erst später ganz wie andere gemischte Schmelzflüsse oder Lösungen erstarren, bezw. Kristalle ausschieden.

Die Reinheit dieser Tropfen ließ sich ohne weiteres daran erkennen, daß beim Erstarren derselben zu der gewöhnlichen festen kristallinischen Modifikation nicht der geringste Rest fremder Substanz übrig blieb.

In einigen Fällen konnte aber doch die Aufnahme fremder Stoffe konstatiert werden, und zwar zunächst durch die Eigentümlichkeit, daß verhältnismäßig geringe Mengen von Beimischungen die Struktur der flüssigen Kristalle sehr erheblich stören können.

Besonders deutlich wird dies, wenn man die Präparate längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, und zwar so stark, daß sich Gasblasen bilden. Es scheint dann ein Polymerisations- oder Zersetzungsprodukt zu entstehen, welches von den Kristalltropfen, wenigstens in beschränktem Maße, aufgenommen wird. Bei gleicher Dicke zeigen sich zwischen gekreuzten Nikols Interferenzfarben niedrigerer Ordnung als bei reinen Präparaten, die Doppelbrechung ist somit vermindert. Man kann geradezu diese Verminderung der Doppelbrechung zur Herstellung brillante Polarisationsfarben zeigender Demonstrationspräparate benutzen.

Zusätze von Benzophenon und Hydrochinon, deren Mischbarkeit mit der flüssig kristallinischen Modifikation

[1] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 350 und 27, 1898. Nach brieflicher Mitteilung fand Schenck noch mehrere andere Fälle.

[2] Schenck u. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 551, 1899.

[3] Dies stimmt nicht mit meinen oben angegebenen mikroskopischen Beobachtungen, auch hat sich die darauf gegründete Methode der Bestimmung des Molekulargewichts nicht bewährt. Unter der Voraussetzung, daß das Molekulargewicht des p-Azoxyphenetols in der Mischung das der chemischen Formel entsprechende ist, berechnete sich aus der beobachteten Depression die Konstante der molekularen Depression in 100 g Lösungsmittel zu 97.4° und hiernach die Erstarrungswärme zu 31,2 Kal., was aus gleichem Grunde nicht genau mit dem kalorimetrischen Wert 29,84 Kal. übereinstimmt. Immerhin geht auch aus diesen Untersuchungen hervor, »daß isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle als Lösungen betrachtet werden müssen«, d. h. durch Diffusion sich bilden können

des Azoxyanisols von Schenck[1], bez. Roozeboom[2] aufgefunden wurde, eignen sich recht gut für solche Versuche. Man kann mittels derselben die Doppelbrechung so weit vermindern, daß selbst bei verhältnismäßig dicken mikroskopischen Präparaten jene brillanten Polarisationsfarben hervortreten.

Auch das Auftreten von Schlieren in gewöhnlichem Licht, die Erscheinungen beim Zusammenfließen der Tropfen usw. lassen sich bei derart verunreinigten Kristalltropfen viel leichter und bequemer beobachten, als bei reinen Präparaten, da die störende Neigung zu rotieren bei diesen Tropfen ebenfalls in geringerem Maße ausgebildet ist und damit auch die Bildung wellenförmiger und gefalteter Strukturen (Grenzlinien) entfällt, welche bei reinen Präparaten die Beobachtung erheblich beeinträchtigt.

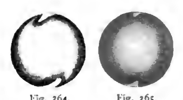


Fig. 264. Fig. 265.

Bei sehr beträchtlicher Verunreinigung werden die Schlieren undeutlich, z. B. werden bei den Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole zeigen (Figg. 264 u. 265), die letzteren kaum mehr erkennbar, und in dieser Hinsicht wird die Erscheinung sehr störend bei Demonstrationen mittels des elektrischen Projektionsmikroskopes, wobei sich infolge der Hitze und vermutlich auch der photochemischen Wirkung des elektrischen Lichtes die Präparate rasch ändern.

Die Figg. 6, 7, 8, 9, 10 Taf. XXIV, 1—15 Taf. XXV, 1—5 Taf. XXVI stellen Photographien in gewöhnlichem Licht, Figg. 6, 8, 9 Taf. XXVI, 1—5 Taf. XXVII in polarisiertem Licht und Fig. 7 Taf. XXVI bei gekreuzten Nikols dar.

Hulett[3] hat auch eine Lösung von Thymol — einem Stoff, bei welchem die Bildung fester isomorpher Mischkristalle als ausgeschlossen zu betrachten ist — in dem flüssig kristallinischen p-Azoxyanisol untersucht und die Depression des Erstarrungspunktes beobachtet. Aus seinen Versuchen berechnet er die Erstarrungswärme bei Atmosphärendruck zu 29 Kal. (der kalorimetrische Wert beträgt 29,84 Kal.).

Jedenfalls verhalten sich also flüssige Kristalle auch isotropen Substanzen gegenüber wie gewöhnliche Lösungsmittel.

Nach Schenck besitzen flüssige Kristalle von Azoxyanisol auch die Fähigkeit, die fließend kristallinische Modifikation von Cholesterylbenzoat aufzulösen. Er erhielt wie bei der Auflösung von Azoxyphenetol keine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Umwandlungspunktes.

Merkwürdig ist es, daß auch das Cholesterylbenzoat ein Körper von so ganz anderem chemischen Bau als die Azoxykörper, doch mit diesen, bez. deren flüssiger kristallinischer Phase, anscheinend unbeschränkt mischbar ist.

15. Umkehrung der Struktur.

Sehr merkwürdig war, wie schon oben angedeutet, der Einfluß der Beimischung von Zucker, sei es, daß die Kristalltropfen in reinem, geschmolzenem Zucker suspendiert waren, oder daß den aus der Lösung in Mineralöl sich ausscheidenden Tropfen etwas Zucker beigemischt wurde. Die Wirkung war die, daß alle die Erscheinungen, welche auf eine Einseitigkeit (Hemimorphie) der Moleküle hinweisen, sich umkehrten.

Noch auffälliger als Zucker wirkte ein geringer Zusatz von Cholesterylbenzoat. Bei der oben angenommenen Stellung des Polarisators (Schwingungsebene von links nach rechts gerichtet) liegen bei den aus Kolophonium oder Öl sich ausscheidenden Tropfen die gelben Sektoren (Figg. 5—35) links oben und rechts unten, bei den mit Zucker oder Cholesterylbenzoat versetzten links unten und rechts oben. Die Sektoren, welche Subtraktionsfarben bei Zufügung eines Gipskeiles zeigen, liegen im ersten Falle oben und unten, im zweiten rechts und links.

Bei dünnen Präparaten liegen im ersten Falle die Subtraktionsfarben links oben und rechts unten, im zweiten rechts oben und links unten. Die Rotationsrichtung der Tropfen ist im ersten Fall der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt, im zweiten derselben gleichgerichtet. Die Verdrehung der inneren Struktur bei Tropfen in erster Hauptlage entspricht, wie aus der Verdrehung des schwarzen Kreuzes hervorgeht, im ersten Fall so, wie die Figg. 51 und 52 zeigen, einer Drehung im Sinne des Uhrzeigers, im zweiten Fall ist die Richtung der Spiralen gerade umgekehrt[4]. Gleiches gilt für die S-förmigen Schlieren und Spiralen der Tropfen in zweiter Hauptlage, welche die Figg. 45 und 46 zeigen, und für die Verdrehung der Grenzlinien zusammengesetzter Tropfen (Fig. 128). Selbstverständlich sind auch die sämtlichen Erscheinungen des Dichroismus, der Bildung dunkel und blaß hervortretender

[1] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 556, 1899.

[2] Bakhuis Roozeboom, K. Akad. Amsterdam, 1902. p. 636.

[3] Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 645, 1899. Nach diesen Versuchen kann sich auch in die flüssig kristallinische Modifikation Thymol einmischen. Mikroskopisch konnte ich dies nicht konstatieren.

[4] Mit völliger Sicherheit konnte dies aus den auf S. 72 angegebenen Gründen bisher nicht nachgewiesen werden.

Konturen infolge der Verschiedenheit der beiden Brechungsexponenten und die Lage der Additions- und Subtraktionsfarben für Tropfen in zweiter Hauptlage im zweiten Fall entgegengesetzt denen im ersten Fall, ebenso wie für die Tropfen in erster Hauptlage.

Besonders auffallend gestaltet sich die Umkehrung der Rotationserscheinungen bei Zusatz einer geringen Menge Cholesterylbenzoat zu dem Präparat von einer Seite her. Bringt man das Präparat so unter das Mikroskop, daß die Grenze zwischen der reinen und der verunreinigten Substanz mitten durch das Gesichtsfeld geht, so rotieren sämtliche Tropfen auf der ersten Seite entgegen dem Uhrzeiger, alle auf der zweiten Seite im Sinne des Uhrzeigers.

Eine ähnliche Umkehrung der Eigenschaften durch Zusatz von Zucker wurde auch konstatiert bei p-Azoxyanisol und bei Äthylmethylazoxyanisol, welche sich im flüssig kristallinischen Zustande ebenso verhielten wie Azoxyphenetol.

Bei den drei neuen Gattermannschen Stoffen (S. 52) erscheinen die gelben Quadranten bei der Ausscheidung der Kristalltropfen aus Öl oder Kolophonium rechts oben und links unten, bei Zufügung von Zucker oder Cholesterylbenzoat links oben und rechts unten. Indes wurden mit diesen Substanzen bisher nur einige wenige Versuche gemacht, so daß die Resultate noch nicht als völlig sicher hingestellt werden können.

16. Künstliche Färbung.

Versuche, bei flüssigen Kristallen künstliche Färbung zu erzielen, waren anfänglich von geringem Erfolge begleitet. Bei Zumischung von Schwefel und Santonin zu Azoxyanisol glaube ich eine deutliche Färbung beobachtet zu haben. Im ersten Fall wurde der Dichroismus verstärkt, in den beiden anderen Fällen schien sich eine neue rote Verbindung zu bilden, welche farblos-roten Dichroismus erzeugte. Leider gelang die Beobachtung nur einmal und vielleicht war dabei Täuschung im Spiele, die leicht möglich ist, da die eigene Färbung der Präparate sehr stört.

Gleiches gilt von Färbungsversuchen mit Safranin und Methylenblau, die nur einen unsicheren Erfolg hatten[1].

Ganz unzweifelhafte künstliche Färbungen erzielte ich dagegen bei Methoxyzimtsäure, welche völlig farblose flüssige Kristalle bildet und deshalb für solche Versuche schon aus diesem Grunde ganz besonders geeignet ist.

Zuverlässige Resultate wurden erzielt mit Safranin, Alkannin und Alizarin, wenn auch in keinem Fall die erzielte Farbung sehr intensiv ist und die Wahrnehmung eine gewisse Übung in derartigen Beobachtungen erfordert. Künstlich gefärbte Tropfen erschienen in der ersten Hauptlage in zwei farblose und zwei farbige Quadranten geteilt, die gefärbten wie in der Fig. 88 S. 54, mit dunkler Kontur hervortretend[2]. Abweichend war nur die Lage der Quadranten, welche die entgegengesetzte wie bei der Figur war, d. h. diejenige, wie sie bei früheren Versuchen (l. c. S. 684) durch Beimischung von Zucker oder Cholesterylbenzoat erhalten wurde. Auch die Rotation der Tropfen erfolgte wie bei diesen Mischungen im Sinne des Uhrzeigers.

17. Schichtkristalle.

Versuche, Mischkristalle der drei später gefundenen Gattermannschen Stoffe unter sich, sowie mit den früher gefundenen (Azoxyphenetol usw.) herzustellen, führten zu dem Ergebnis, daß flüssige Kristalle auch beschränkt mischbar sein können und alsdann sehr merkwürdige Schichtkristalle bilden, also »geschichtete Kristalltropfen«, bei welchen z. B. ein einfacher Tropfen der einen Substanz (oder Mischung) überzogen ist mit einer regelmäßig orientiert aufgelagerten Haut der zweiten Substanz (oder Mischung), welche eventuell aus einem Aggregat mehrerer Tropfen bestehen kann.

Fig. 7 Taf. XXXVII zeigt eine ausgedehnte Schicht einer solchen Substanz, welche von einer dünnen Schicht einer zweiten überlagert ist, deren Struktur regelmäßig gegen die der ersten orientiert ist. Fig. 8 Taf. XXXVII zeigt dasselbe Präparat der Einwirkung eines magnetischen Feldes ausgesetzt.

Die bei Bildung fester Mischkristalle schwer mischbarer Substanzen häufig beobachtete, auch oben (S. 50) für Mischungen von ölsaurem Ammoniak mit Cholesteryloleat usw. beschriebene Erscheinung, daß die Dimensionen der Individuen um so kleiner werden, je mehr von der fremden Substanz beigemischt wird, trat auch bei solchen Mischungen flüssiger Kristalle zutage.

[1] Versuche, die flüssigen Kristalle der Methoxyzimmtsäure zu färben mit Pikraminsäure, Fuchsin, Alkaliblau, Chrysoidin, Eosin und Modebraun, hatten keinen Erfolg, da diese Farbstoffe nicht aufgenommen wurden. Auch p-Diacetonylstilbenchlorid färbte sich nicht.

[2] D. h. diejenigen, für welche der Brechungsexponent erheblich größer ist, als der der umgebenden Isotropen Flüssigkeit.

Sowohl bei den Mischungen der neuen Gattermannschen Stoffe, wie auch bei steigendem Zusatz von Cholesterylbenzoat zu Azoxyphenetol werden die einfachen Kristalltröpfchen schließlich so klein, daß sie nur noch bei Anwendung starker Vergrößerungen deutlich zu erkennen sind. Naturgemäß wird auch in gleichem Maße die Struktur der durch Zusammenfließen dieser einfachen Tröpfchen sich bildenden Komplexe feiner, die Grenzlinien zwischen den einzelnen Teilen treten immer deutlicher hervor[1], und diese selbst nehmen immer mehr langgestreckte Form an, so daß grob oder feinschraffierte Gebilde entstehen, in welchen die Kernpunkte nahezu oder ganz verschwinden, wie die Figg. 266—269 zeigen.

Die Erscheinung ist vermutlich ihrem Wesen nach identisch mit der bei Zumischung gewisser fremder Stoffe zur Mutterlauge auftretenden als Trichitenbildung (Aufblätterung) bezeichneten Störung des Kristallwachstums.

Die Schraffierung kann sich über große Flächen hin äußerst gleichmäßig und ungestört, wie mit dem Lineal gezogen, ausdehnen, öfters aber finden sich Punkte, in welchen drei um 120° gegeneinander geneigte Schraffierungsrichtungen zusammentreffen (Fig. 270), was darauf hinweist, daß dieser Winkel der Schräge der Endflächen der Moleküle entspricht. Die Bildungen können wohl als Zwillings- oder Trillingsbildungen flüssiger Kristalle aufgefaßt werden.

In gewissen Fällen ist die Schraffierung so ungemein fein, daß sie sich selbst mit den stärksten mikroskopischen Vergrößerungen kaum erkennen läßt und ihre Anwesenheit in auffälliger Weise nur kundgibt durch das Auftreten schöner Farben, welche wahrscheinlich ganz ebenso entstehen, wie diejenigen welche ein Beugungsgitter zeigt[2].

Zwischen gekreuzten Nikols erscheinen die schraffierten Massen in einheitlicher Interferenzfarbe. Auch bei Zufügung eines Gipskeiles, erscheinen größere Flächen, in welchen die Schraffierung gleichförmig geradlinig verläuft, in gleichmäßiger Farbe, z. B. Additionsfarbe, während andere, in welchen die Schraffierung die dazu senkrechte Richtung besitzt, entsprechend Subtraktionsfarben aufweisen. Zwischen den einzelnen Linien der Schraffierung tritt kein Farbenwechsel auf, wie man nach der Lage der Moleküle (Fig. 271) erwarten könnte, es liegen also in den sich berührenden Lamellen die Moleküle nahezu parallel.

Photographien verschiedener schraffierter Präparate sind gegeben in den Figg. 6, 7, 8 Taf. XXX, 1—9 Taf. XXXI, 1—6 Taf. XXXII, 1—7 Taf. XXXIII, 1—7, 9 Taf. XXXIV sämtlich aufgenommen bei gewöhnlichem Licht; Figg. 8, 10 Taf. XXXIV und Figg. 1, 3, 5 Taf. XXXV in polarisiertem Licht. Bei den Figg. 1, 3, 5 Taf. XXXV, 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10 Taf. XXXIV, 5, 7 Taf. XXXIII war die Schraffierung nur bei den stärksten Vergrößerungen deutlich sichtbar.

Bei den Mischungen von Azoxyphenetol mit Cholesterylbenzoat ändert sich bei fortgesetzter Abkühlung die Zusammensetzung der Mischkristalle allmählich derart, daß das Azoxyphenetol vorherrschend wird. Dabei verbreitern sich die Lamellen, und der Farbenwechsel wird deutlich sichtbar[3].

An isolierten Tropfen, welche konzentrische Schraffierung zeigen, kann man dabei gleichzeitig konstatieren, daß die Lage der Additions- und Subtraktionsfarben bei den feinschraffierten, in gleichmäßiger Farbe erscheinenden Tropfen gerade die umgekehrte ist, wie bei Tropfen ohne Schraffierung, d. h. solchen, welche fast aus reinem Azoxyphenetol bestehen. Ferner läßt sich bei der mit der Abkühlung fortschreitenden Verbreiterung der Lamellen deutlich erkennen, daß die Linien, welche die Schraffierung bilden, die »Grenzlinien« zwischen den einzelnen Individuen sind, und daß diese zwischen gekreuzten Nikols dieselben schwarzen oder farbigen Streifen zeigen wie die Teile zusammengesetzter Kristalltropfen von reinem Azoxyphenetol.

18. Pseudoisotropie.

Ganz ähnlich verhalten sich die schraffierten Mischungen der neuen Gattermannschen Substanzen. Bei diesen beobachtet man aber bei längerem starken Erhitzen eine eigentümliche, jedenfalls durch Bildung eines Zersetzungsproduktes verursachte Erscheinung. Die Grenzlinien rücken immer weiter auseinander, indem sie sich gleichzeitig verbreitern und scheinbar isotrope Lamellen zwischen sich lassen. Schließlich erhalten sich nur noch vereinzelte sehr stark verbreiterte Streifen auf scheinbar völlig isotropem Grunde (Figg. 272 u. 273), so daß man schließen

[1] Sie erscheinen gewissermaßen als abgerundete vorspringende Leisten, entsprechend dem gerundeten Wulst, welcher den Rand einfacher Tropfen in erster Hauptlage bildet. In der Mitte erkennt man eine sehr feine schwarze Linie, die eigentliche Grenzlinie.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, p. 47, 1894.

[3] Jede Lamelle verhält sich wie ein langgezogener Kristalltropfen. Wollte man trotz aller geltend gemachten Gegengründe diese als breiartige Massen betrachten, so würde folgen, daß die Dimensionen der hypothetischen, den Brei zusammensetzenden festen Kriställchen nicht viel verschieden sein können von denjenigen der Moleküle. Auch hierdurch erscheint jene Annahme (S. 50) widerlegt.

muß, daß infolge der Verunreinigung durch das Zersetzungsprodukt die regelmäßige Anordnung der Moleküle nur in der Nähe der Grenzlinien erhalten geblieben ist, welche deshalb bei Anwendung gekreuzter Nikols in Form hellglänzender Bänder auf dunklem Grunde scharf hervortreten (Figg. 276—277).

Die Farbenerscheinungen, welche solche Präparate bei Einschaltung eines Glimmerblättchens vom Rot I. Ordnung und dergl. zeigen, dürften zu den schönsten gehören, welche die Optik überhaupt zu bieten vermag.

Daß auch in den scheinbar isotrop gewordenen Teilen doch noch anisotrope Moleküle vorhanden sind, offenbart sich sofort bei Einwirkung einer genügend starken magnetischen Kraft, welche die Moleküle parallel richtet, so daß wieder einheitliche Auslöschung und Interferenzfarben auftreten.

Gleiches gilt für die Einwirkung elektrischer Kräfte oder von mechanischem Druck. Die Wirkung beruht augenscheinlich darauf, daß anisotrope Moleküle mehr oder weniger parallel gerichtet werden, wie bei der als Homöotropie bezeichneten Erscheinung (S. 21).

Photographien bei gewöhnlichem Licht sind wiedergegeben in den Figg. 6, 7, 9 Taf. XXVII, 1—9 Taf. XXVIII, solche in polarisiertem Licht in den Figg. 10 Taf. XXVIII, 1, 2, 3, 5, 6 Taf. XXIX und Aufnahmen bei gekreuzten Nikols in den Figg. 4 Taf. XXIX, 1—5 Taf. XXX[1].

19. Eiförmige Kristalltropfen.

Höchst sonderbare Erscheinungen treten auf, wenn zu Azoxyphenetol relativ viel Cholesterylbenzoat zugesetzt wird. Die fließenden Kristalle des letzteren sind, wie oben erwähnt, nicht vollkommen flüssig, sondern nur so weich, daß sie dem Flüssigkeitszustande sehr nahe stehen. Bei immer mehr gesteigerter Zumischung von Cholesterylbenzoat müssen somit die Kristalltropfen des Azoxyphenetols nach und nach die Eigenschaften fester Körper annehmen. Versuche, solche Mischungen herzustellen, hatte ich schon bei den ersten Arbeiten über kristallinische Flüssigkeiten ausgeführt, indes ohne Erfolg[2].

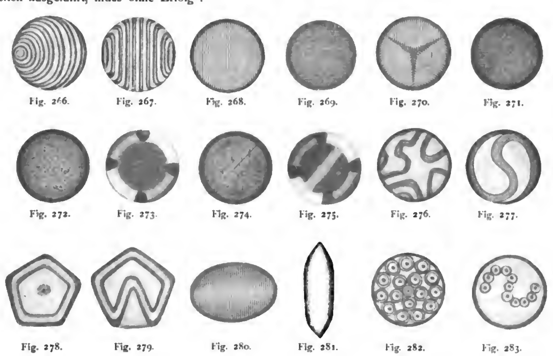


Fig. 266. Fig. 267. Fig. 268. Fig. 269. Fig. 270. Fig. 271.

Fig. 272. Fig. 273. Fig. 274. Fig. 275. Fig. 276. Fig. 277.

Fig. 278. Fig. 279. Fig. 280. Fig. 281. Fig. 282. Fig. 283.

Wohl beobachtete ich das Auftreten eigentümlicher Farbenerscheinungen, welche ganz an die bei Cholesterylacetat zu beobachtenden erinnerten, da diese indes ähnlich wie die Farben von Perlmutter durch Interferenzerscheinungen an dünnen Blättchen bedingt schienen, glaubte ich darin eher einen Beweis für die Nebeneinanderlagerung

[1] Durch das Hinzutreten von Dichroismus und Drehung der Polarisationsebene können die Erscheinungen sehr verwickelt werden, wie die Photographien deutlich erkennen lassen.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 41, 527, 1890.

der beiden Substanzen in dünnen Schichten, also für gegenseitige Indifferenz sehen zu sollen, als ein Anzeichen der Bildung von Mischkristallen.

Die erwähnten Beobachtungen Schencks, welchen zufolge aus den Änderungen der Umwandlungstemperatur bei Herstellung von Mischungen auf die Entstehung von Mischkristallen zu schließen ist, gaben Anlaß, die Versuche von neuem aufzunehmen. Infolge der inzwischen durchgeführten gründlichen Untersuchung der Struktur von Kristalltropfen waren sie auch von Erfolg begleitet[1].

Es ist merkwürdig, wie komplizierte Bildungen sich bei diesen fast vollkommen flüssigen Körpern dem Auge darbieten, und gar oftmals geben die farbenprächtigen, äußerst zierlichen Gebilde Anlaß zu staunender Bewunderung. Es ist zu bedauern, daß sie nur in so kleinen Dimensionen hergestellt werden können und sich nicht wohl zu Demonstrationen bei Vorlesungen eignen.

Was zunächst die Tropfen in erster Hauptlage anbelangt, so ist, abgesehen von der außerordentlichen Verminderung der Dimensionen auffallend, daß der ringförmige scheinbare Wulst am Rande mehr oder minder polygonale Form erhält. Er scheint sich gewissermaßen aus gleichlangen Stäbchen zusammenzusetzen, welche entweder ein Dreieck, Viereck, Fünfeck (Fig. 278) oder Sechseck bilden. Größere Seitenzahl als sechs läßt sich nicht beobachten, schon deshalb, weil dann der Umfang der Tropfen übernormal groß werden müßte, da die Länge der Stäbchen ziemlich konstant ist. Gewöhnlich ist die Fünfzahl die Grenze. Tritt weitere Vergrößerung des Tropfens ein, so stülpt sich der Ring an einer Stelle einwärts, wie Fig. 279 zeigt, der Kernpunkt verschwindet und der einfache Kristalltropfen ist dadurch in ein Aggregat zweier Tropfen in zweiter Hauptlage übergegangen[2]. Weitere Vergrößerung führt durch öftere Wiederholung der Einstülpung zur Bildung schraffierter Tropfen. Die Figg. 282 und 283 zeigen größere Tropfen mit eingelagerten kleinen.

Am häufigsten haben die schraffierten Tropfen die in Fig. 266 dargestellte Form, bei welcher der ursprüngliche Kern- oder Symmetriepunkt am Rande liegt.

Zwei solcher Tropfen können sich zu einem schraffierten Tropfen und zwei diametral gegenüberliegenden Kernpunkten vereinigen, ähnlich Figg. 267 und 268. Die Form dieser Gebilde ist nicht mehr genau kugelförmig, sondern ellipsoidisch oder eiförmig (Fig. 280).

Je mehr Cholesterylbenzoat beigemischt wird, um so feiner wird die Schraffierung und um so mehr weicht die äußere Form der Tropfen von der Kugelform ab. Es bilden sich schließlich annähernd zylindrische weichflüssige Kristalle mit zugespitzten Enden, deren Schraffierung nicht mehr erkennbar ist, wie Fig. 281 zeigt.

Untersucht man die Stäbchen, aus welchen sich die Tropfen in erster Hauptlage scheinbar zusammensetzen, im polarisierten Lichte, so erscheinen sie mit dunklen Konturen und gelblich gefärbt, wenn ihre Längsrichtung mit der Schwingungsrichtung des Lichtes zusammenfällt.

Licht, dessen Schwingungsrichtung der Länge der Stäbchen parallel ist, wird also stärker gebrochen und stärker absorbiert, als solches von dazu senkrechter Schwingungsrichtung. Diese beiden Richtungen sind auch die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nikols.

Nachdem die Möglichkeit der künstlichen Erzeugung von Dichroismus bei flüssigen Kristallen außer Zweifel gestellt war, versuchte ich, ob nicht auch bei diesen halbflüssigen (»fließenden«) Kristallen ähnliches zu erhalten wäre, um hierdurch einen Übergang herzustellen zu den künstlich gefärbten festen Kristallen, welche ganz ähnlichen Dichroismus zeigen, und so den Nachweis zu führen, daß beide Erscheinungen im Grunde identisch und auch die Kräfte, welche die Moleküle des eingelagerten Farbstoffs zwingen, regelmäßige Stellung anzunehmen, in beiden Fällen die gleichen sind.

In der Tat zeigten beispielsweise mit Alkannin gefärbte Mischungen der Methoxyzimtsäure mit dem gleichfalls farblosen Cholesterylbenzoat, wobei sich ebenfalls sehr fein lamellierte Tropfen bildeten, wie bei anderen halbflüssigen Mischungen sehr deutlich hervortretenden Dichroismus (farblos-blaßrot).

20. Zwillingsbildung.

Berühren sich zwei eiförmige oder zylindrische Kristalle, so findet fast sprungweise eine Verschmelzung zu einfachen größeren Individuen oder zu Zwillingen (Fig. 284) oder Drillingen (Fig. 285) statt, ähnlich wie sie auch reines Cholesterylbenzoat zeigt.

Die Figg. 286—295 zeigen verschiedene Formen solcher Zwillinge und Drillinge oder noch komplizierter ge-

[1] Statt Cholesterylbenzoat können auch Cholesterylacetat und Hydrocarotinbenzoat benutzt werden. Auch kann das Azoxyphenetol durch Azoxyanisol ersetzt werden.

[2] Bei der Kleinheit dieser Gebilde ist etwa 300fache mikroskopische Vergrößerung zur Beobachtung erforderlich.

bauter Tropfen. Im polarisierten Licht, namentlich bei Anwendung gekreuzter Nikols und Einschaltung eines Gipskeiles kann ihre zusammengesetzte Natur sehr gut erkannt werden.

Besonders häufig sind Drillinge analog Fig. 270, sowie die durch Vereinigung zweier solcher Drillinge entstehenden **Fünflinge**, Fig. 291. Indem sich die vier äußeren Individuen auf Kosten des mittleren vergrößern bis zum Verschwinden desselben, entstehen eigenartige **Vierlinge**, welche als Überkreuzungen zweier Zwillinge aufgefaßt werden können, Fig. 294. In der Mitte, wo die Überkreuzung stattfindet, entstehen ähnlich wie bei gekreuzten Beugungsgittern, wegen Kreuzung der beiden Schraffierungen, schon in gewöhnlichem Licht schöne **Beugungsfarben** (Fig. 295). Die mittlere Partie bildet einen blauen viereckigen Stern, welcher mit einem roten, nach außen hin in Gelb verlaufenden Saum umgeben ist, während die Randpartien fast weiß erscheinen.

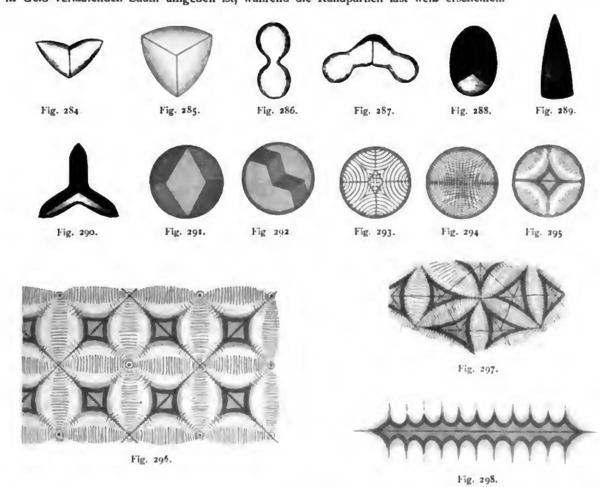


Fig. 284. Fig. 285. Fig. 286. Fig. 287. Fig. 288. Fig. 289.

Fig. 290. Fig. 291. Fig. 292. Fig. 293. Fig. 294. Fig. 295.

Fig. 296. Fig. 297. Fig. 298.

Auch solche Vierlinge können sich weiter vereinigen, ähnlich wie einfache Individuen, ja sogar in beliebiger Anzahl, so daß **mosaik- oder teppichartig gemusterte Aggregate** entstehen, wie Fig. 296 zeigt, welche schon in gewöhnlichem Licht infolge der regelmäßigen Verteilung der bunten Sterne einen prächtigen Anblick gewähren[1]. Manchmal ist die Größe der Individuen, wie bei Fig. 296, nahezu vollkommen gleich, so daß die **quadratischen Maschen des Netzes durchaus regelmäßig** sind, sie können aber auch ungleich sein, so daß statt quadratischen Maschen an einzelnen Stellen **dreieckige**, an anderen **fünfeckige oder sechseckige Maschen** auftreten (Fig. 297). Gerät eine derartig zusammengesetzte größere Masse ins Fließen, so verlängern sich die Kernpunkte an den Ecken der Maschen ähnlich wie bei der Deformation einfacher Tropfen zu Strichen, und jedes so entstandene **farbige Band erscheint seitlich mit Zacken besetzt**, insofern es gewissermaßen eine Aneinanderreihung von zahlreichen Sternen darstellt (Fig. 298). Die Zacken können sehr klein werden und zahlreiche derartige Bänder sich aneinander legen. Die Beugungsfarben treten dann für das Auge weniger deutlich hervor, dagegen **erscheinen**

[1] In Farben ausgeführte Figuren befinden sich auf den Tafeln zu meiner Abhandlung in den Annalen d. Physik 2, 649, 1900.

die Bänder zwischen gekreuzten Nikols sehr hell, falls sie unter 45° gegen die Nikoldiagonalen liegen, und dunkel, wenn oder wo diesen parallel sind. Die übrige Masse wird infolge der gestörten Lagerung der Moleküle scheinbar isotrop, und man erhält so diejenigen Erscheinungen, welche auch bei reinem Cholesterylacetat zu beobachten sind und bereits früher beschrieben wurden. Die »öligen Streifen« Reinitzers (S. 48) sind nichts anderes als derartige Bänder, d. h. Bündel strichförmig deformierter Kernpunkte. Man kann in der Tat alle möglichen Übergänge zwischen diesen äußerst fein gestreiften Bändern und den grob hervortretenden dicht aneinander liegenden Schlierenbündeln beobachten, wie solche bei Präparaten von reinem Azoxyphenetol entstehen, wenn eine Luftblase hindurchwandert (vgl. S. 71).

Andererseits zeigen sich diese Bänder auch durchaus verwandt denjenigen, welche bei der Deformation der fließend weichen Kristalle von ölsaurem Ammoniak oder ölsaurem Kalium entstehen (S. 37), so daß der Zusammenhang zwischen vollkommen flüssigen Kristalltropfen und unzweifelhaft festen Kristallen durchaus klargestellt erscheint.

21. Orientierte Adsorption.

Ebenso wie bei Umwandlung einer Substanz in eine feste allotrope Modifikation die neu sich bildenden Kristalle regelmäßig orientiert gegen die früheren auftreten, ist dies, wie bereits oben beschrieben wurde, auch bei Umwandlung in eine flüssig kristallinische der Fall. Es wurde auch bereits darauf hingewiesen, daß infolge der Adsorptionswirkung des Glases auf die unmittelbar anliegende Schicht die Orientierung der Moleküle auch im Inneren der Flüssigkeit stets dieselbe bleibt, wenn auch infolge von Strömungen eine völlige Zerstörung der Struktur zu erwarten wäre. In auffälligster Weise äußert sich nun aber diese adsorbierende Wirkung der Glasflächen, wenn man die Temperatur etwas über die Umwandlungstemperatur in die isotrope Flüssigkeit steigert. Beim Wiedererkalten treten dann genau dieselben einheitlich auslöschenden flüssigen Kristalle wieder auf, wie oft man auch den Versuch wiederholen mag, obschon nach der gewöhnlichen Annahme im Schmelzfluß die Moleküle in beständiger lebhafter Durcheinanderbewegung sein sollen, also an eine Erhaltung der Umrisse der früheren festen Kristalle im Schmelzfluß eigentlich nicht zu denken ist, und die adsorbierte Schicht der orientierten Moleküle infolge der Überschreitung der Umwandlungstemperatur nicht mehr vorhanden sein könnte. Diese Tatsache beweist nach meiner Ansicht, daß letzteres nicht zutrifft, daß die adsorbierende Kraft des Glases die Moleküle nicht nur festhält, sondern sie bis zu gewissem Grade gegen Umwandlung schützt, so daß, falls die Temperatur wieder sinkt, diese gewissermaßen als Kristallisationspunkte für die neu sich bildenden Moleküle dienen und sich genau dasselbe flüssig kristallinische Molekularaggregat bildet, welches zuvor vorhanden war[1]. Hiermit stimmt überein, daß bei allzu starker Erhitzung über die Schmelztemperatur die Erscheinung nicht mehr eintritt, sondern sich eine regellose Gruppierung zeigt, von ähnlicher Art, wie sie in Fig. 1 Taf. II für ölsaures Ammoniak dargestellt ist.

Der Versuch lehrt also, daß die Umwandlungstemperatur durch Kontakt mit einer völlig indifferenten Substanz beeinflußt werden kann, was allerdings scheinbar thermodynamischen Gesetzen widerspricht, aber nur dann, wenn man übersieht, daß dieser Einfluß sich nur auf eine Schicht von molekularer Dicke erstreckt. Derselbe Einfluß des Kontaktes zweier Substanzen läßt sich übrigens auch beim Schmelzpunkt beobachten[2], und der Umstand, daß zur Überkühlung mancher geschmolzener Körper und somit zur Erzielung labiler monotroper Modifikationen erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt erforderlich ist, mag darauf zurückzuführen sein, daß auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefäßes noch eine Schicht fester Substanz von nur molekularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt notwendig ist. Insofern diese Schmelzpunktsänderungen mit dem Molekulargewicht in Beziehung stehen, läge hier eine Methode vor, das Molekulargewicht durch Studien über unterkühlte Schmelzen zu ermitteln[3].

Anderer Ansicht sind freilich K. Schaum und F. Schoenbeck[4], welche schreiben: »O. Lehmann hat die Ansicht ausgesprochen, daß auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefäßes noch eine Schicht fester Substanz von nur molekularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt nötig ist. Diese auch aus theoretischen Gründen schwer zu motivierende Auffassung

[1] Nach F. Braun (Gött. Nachr. Heft II, 1896) zeigt die dünne wässerige Oberflächenhaut, welche sich aus feuchter Luft auf Gipskristallen niederschlägt, orientierte elektrische Leitung. Sie leitet in derjenigen Richtung besser, in welcher auch die möglichst trockene Substanz besser leitet. Diese Beobachtung weist ebenfalls darauf hin, daß unsichtbare adsorbierte Schichten existieren können, welche andere Beschaffenheit haben als die übrige Flüssigkeit.

[2] O. Lehmann, Über den Schmelzpunkt in Kontakt befindlicher Körper, Wied. Ann. **24**, 1, 1885.

[3] Looser (Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **8**, 299, 1895) sagt über die Unterkühlung des Eises: »Die Unterkühlung tritt unter 20 Versuchen 19 mal ein, sie bleibt aus, wenn man unmittelbar nach dem Abschmelzen des Eises den Versuch wiederholt.

[4] K. Schaum und F. Schoenbeck, Ann. d. Chem. **8**, 658, 1902.

hat in Anbetracht der Tatsache, daß die Kristallisationstemperatur für frisch geschmolzene Substanz in fast jedem Gefäß eine andere ist, wenig Wahrscheinlichkeit«.

Wie nun aber auf andere Weise die Erscheinung erklärt werden könnte, wird nicht gesagt.

Für die Richtigkeit meiner Ansicht dürfte wohl namentlich auch der Umstand sprechen, daß sich die Erscheinung nicht mehr beobachten läßt, sobald man etwa durch Zusatz von etwas Kolophonium oder eines anderen Lösungsmittels zu dem Präparat verhindert, daß sich die Kristalle dicht an das Glas anlegen.

Ferner scheinen mir die Beobachtungen über Umwandlung von Mischkristallen für meine Auffassung zu sprechen. Beispielsweise erniedrigt salpetersaures Ammoniak gemischt mit Salpeter[1] seine Umwandlungstemperatur außerordentlich, ja man kann unter Umständen die der niedrigeren Temperatur entsprechenden Modifikationen selbst bei Zimmertemperatur nicht erhalten[2]. In anderen Fällen tritt Erhöhung der Umwandlungstemperatur ein. Außerdem zeigt sich allgemein eine Erschwerung der Umwandlung wie durch einen Reibungswiderstand.

Mischkristalle von salpetersaurem Silber und salpetersaurem Natrium, welche nach innen reicher sind an letzterer Substanz, vermögen sich bei Abkühlung bis zu gewöhnlicher Temperatur nur bis zu einer gewissen Tiefe umzuwandeln (l. c. p. 111).

Man kann nun solche Mischkristalle als innige mechanische Gemenge oder Schichtkristalle der beiden Komponenten auffassen, wie weiter unten gezeigt wird. Somit wäre zu schließen, daß auch dann, wenn ein Kristall von salpetersaurem Ammoniak und ein solcher von Salpeter sich längs einer Fläche berühren würden, die an dieser Berührungsfläche liegende molekulare Doppelschicht erniedrigte (erhöhte) Umwandlungstemperatur zeigen müßte, somit bei sinkender (steigender) Temperatur länger in der früheren Modifikation erhalten bleiben könnte, ebenso wie die am Glase anliegende Schicht flüssig kristallinischer Substanz.

22. Überkühlung.

Ebenso wie bei enantiotropen Umwandlungen fester Kristalle in eine der bei tieferen Temperaturen stabilen Modifikationen Überkühlungserscheinungen zu beobachten sind, z. B. bei salpetersaurem Ammoniak, können solche natürlich auch bei Umwandlung flüssiger Kristalle eintreten. Im allgemeinen erfolgt indes bei solchen die Umwandlung sehr prompt, sobald die Temperatur unter die Erstarrungstemperatur sinkt. Sehr deutlich ausgeprägte Überkühlungserscheinungen beobachtete ich bei Äthylmethylazoxyanisol. Kleine ringsum von Kolophonium umgebene Kristalltröpfchen dieser Substanz ließen sich leicht bis zu gewöhnlicher Temperatur abkühlen, ohne zu erstarren. Sie zeigten sich dabei noch ebenso flüssig wie bei höherer Temperatur.

Von den übrigen Substanzen erhielt ich überkühlte Kristalltröpfchen besonders dann, wenn diese in geschmolzenem Zucker suspendiert waren.

Schenck und Schneider[3] glauben die enantiotropen Modifikationen des Azoxyanisols durch Beimischung in monotrope überführen zu können. Sie schreiben hierüber: »Bei der größeren Depression, welche der Umwandlungspunkt der flüssigen kristallinischen Modifikation in die isotrope Flüssigkeit durch Zusatz fremder Stoffe erfährt, genügen relativ geringe Mengen, um ihn unter den Umwandlungspunkt der festen in die flüssigen Kristalle herunter zu drücken. Die unterkühlte (mit Benzophenon versetzte) Schmelze trübt sich bei einer bestimmten Temperatur, wir bekommen die kristallinisch flüssige Modifikation, die aber jetzt labil ist. Rühren wir kräftig oder werfen wir ein Kriställchen der festen Modifikation hinein, so findet Kristallisation statt; eine starke Wärmeentwicklung tritt auf, die ein Ansteigen des Thermometers bedingt. Die flüssige und die feste Modifikation sind jetzt monotrop«[4].

---

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8, 527, 1883.

[2] Manches im Handel vorkommende salpetersaure Ammoniak ist erheblich mit Salpeter verunreinigt und zeigt die Umwandlungserscheinungen daher überhaupt sehr schlecht.

[3] Schenck und Schneider Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 546, 1899.

[4] Vergl. dagegen Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 428, 1899; ferner Tammann, Wied. Ann. 68, 655, 1899. Wäre die dargelegte Ansicht zutreffend, so wäre zu schließen, daß alle monotropen Modifikationen Mischungen sind, was aber der Wirklichkeit nicht entspricht. Gerade der Umstand, daß nur einseitig umwandlungsfähige Modifikationen bei reiner Substanz auftreten, ist charakteristisch für Monotropie.

III. Teil.

I. Flüssigkeitsbegriff.

1. Definition.

Die dargelegten Erscheinungen zeigen deutlich, daß von den gewöhnlichen starren und spröden Kristallen durch die plastischen und fließenden Kristalle, sowie die halbflüssigen Mischkristalle eine kontinuierliche Reihe von Übergangsformen zu den flüssigen Kristallen gegeben ist. Sind diese aber in aller Strenge als Flüssigkeiten aufzufassen? Bei den vielfachen Widersprüchen, die sich durch die Annahme der Existenz flüssiger Kristalle gegen zahlreiche althergebrachte und allgemein angenommene Vorstellungen und Theorien, sowie auch gegen ganz moderne, durch ihre Einfachheit und die Möglichkeit einer mathematischen Behandlung bestechende Auffassungen ergaben, hat man, wie schon in der Einleitung erwähnt, vielfach Anlaß genommen, die Flüssigkeitsnatur der flüssigen Kristalle in Frage zu ziehen. Es ist somit nunmehr vor allem genau festzustellen, wie ist eine Flüssigkeit genau zu definieren, und genügen die flüssigen Kristalle dieser Definition in aller Strenge?

Charakteristisch für den flüssigen Zustand ist offenbar die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen, auf welche schon in den ältesten Definitionen Gewicht gelegt wurde. So ist z. B. zu lesen in dem vor hundert Jahren erschienenen physikalischen Wörterbuch von Fischer[1]:

»Flüssige Körper heißen diejenigen, deren Teile ungeachtet ihres Zusammenhangs dennoch von einer noch so kleinen bewegenden Kraft aneinander verschoben werden können ... Der Hauptunterschied der flüssigen Körper von den festen Körpern besteht darin, daß auch in den kleinsten Teilen der flüssigen Körper nicht die mindeste Reibung stattfindet, folglich dieselben unter sich ebenso beweglich sind, wie im leeren Raume, welches bei festen Körpern nicht ist.«

Hiernach wären feste und flüssige Körper leicht zu unterscheiden. Die Definition wurde aber unhaltbar, nachdem, wie oben gezeigt, durch die Versuche von Tresca und Spring erwiesen wurde, daß ein so schroffer Unterschied zwischen dem festen und flüssigen Zustand nicht besteht.

Spring[2] selbst bemerkt über die Bedeutung seiner Versuchsergebnisse:

»Il est superflu d'insister sur l'importance de ces faits pour la connaissance de la nature de l'état solide. L'ancienne définition de cet état doit être rejetée. Les corps solides ne forment pas un groupe particulier. Ils ne diffèrent des liquides, que par un frottement intérieur (resistance au déplacement latéral, relatif de deux molécules) plus grand ...«

Feste und flüssige Körper bilden hiernach eine stetige Reihe, und es ist schwer zu sagen, wo die festen Aggregatzustände aufhören, und die flüssigen anfangen.

An anderer Stelle (l. c. p. 55) sagt Spring:

»Si l'eau est liquide pour nous, c'est que nous constatons, qu'elle se moule sous son poids dans les vases, qui la contiennent; mais si nous imaginons, que l'on introduise du sel marin par exemple, dans un vase de profondeur suffisante, les couches inférieures de sel finiront aussi par couler et se mouler sous l'influence de la pesanteur. Il y a plus: l'eau qui ne nous présante presque pas de dureté, doit certes paraitre un corps d'une certaine dureté à l'araignée d'eau; et si notre poids était tel, que nos pieds excerçassent une pression suffisante sur le sol, nous trouverions le pavé de nos rues trop mou pour nous porter.«

---

[1] Fischer, Phys. Wörterbuch. Göttingen 1800. Bd. 3, S. 133.

[2] W. Spring. l. c. S. 403.

Weinstein[1] äußert sich:

Hiernach ist es bei einer großen Zahl von Substanzen schwierig, zwischen den beiden Zuständen, fest und flüssig, zu unterscheiden und diese Zustände voneinander durch Zuweisung bestimmter Eigenschaften zu trennen. Gibt es doch sogar (nach O. Lehmann und anderen) Substanzen, welche anscheinend flüssig, gleichwohl die Haupteigenschaft der kristallinischen Stoffe zeigen, nach verschiedenen Richtungen sich verschieden zu verhalten. Man zeichnet darum gegenwärtig die festen Stoffe vor den flüssigen durch die Reibung aus, welche bei den ersteren außerordentlich viel größer sein soll als bei diesen.«

Man hat wohl daran gedacht, die Grenze zwischen festen und flüssigen Korpern derart festzusetzen, daß als Flüssigkeiten solche zu bezeichnen wären, deren innere Reibung so gering ist, daß sie schon durch ihre eigene Schwere zum Fließen gebracht werden.

In seiner Abhandlung über die Grenzen des festen Zustandes sagt G. Tammann[2]:

»Als charakteristisches Merkmal für den festen Zustand betrachtet man eine gewisse nicht näher bestimmte Größe der inneren Reibung, welche jedenfalls so bedeutend sein muß, daß der Zeitraum, in welchem eine Änderung der Form des Körpers unter dem Einfluß seines eigenen Gewichtes vor sich geht, recht erheblich ist.«

Er bemerkt dazu:

»Der Nachweis des Fließens und Zusammenschweißens fester Stoffe durch W. Spring[3], sowie die Auffindung flüssiger Kristalle durch O. Lehmann[4] haben die alten Merkmale des festen Zustandes ganz unbrauchbar gemacht.«

Das Fließen unter dem Druck des eigenen Gewichts kann nun aber unmöglich das Charakteristikum der Flüssigkeiten sein, denn auch die scheinbar starrsten Fundamente weichen und kommen in Fluß, wenn der darauf lastende Druck des Mauerwerks ein allzugroßer wird.

Ein Obelisk aus Blei von mehr als 2 Kilometern Höhe z. B. würde an seiner Basis abfließen, da ein Druck von etwa 2000 Atmosphären ausreichend ist, um Blei zum Fließen zu bringen. In seinem oberen Teil wäre er also als fester, in seinem unteren als flüssiger Körper zu bezeichnen, und doch ist der Aggregatzustand oben und unten durchaus derselbe.

Eine andere schon oben (S. 54) erwähnte und früher viel gebrauchte Definition des Flüssigkeitszustandes speziell des Begriffs der »tropfbaren« Flüssigkeiten verlangt, daß die Zähigkeit so gering sein soll, daß die Oberflächenspannung ausreicht, Tropfen zu bilden.

Nach dem Dargelegten ist aber leicht zu sehen, daß wir bei Anwendung dieser Definition auf Schwierigkeiten stoßen bei den »fließenden« Kristallen. Solche haben ganz wie Flüssigkeitstropfen die Fähigkeit, zusammenzufließen, und frei schwebende Kristalle sind mehr oder weniger rund, so daß man sie recht wohl als Tropfen bezeichnen kann, obschon sie entschieden zu den festen Körpern gehören.

Die erste Anregung zu einer genaueren Definition des festen und flüssigen Zustandes und der Zähigkeit hat wohl die weitere Ausbildung der Lehre von der Erhaltung der Energie gegeben. Man erkannte, daß der Widerstand, den die Körper einer Deformation entgegenstellen, zum größten Teil beruht auf elastischen Reaktionskräften, welche eine Aufspeicherung der geleisteten mechanischen Arbeit in Form von elastischer Spannungsenergie bedingen und nur zum kleineren Teil auf der inneren Reibung[5], durch welche die Arbeit in Wärme umgesetzt wird.

W. Thomson und Tait[6] geben folgende Definition:

»Eine vollkommene Flüssigkeit ist ... ein Körper, welcher nicht imstande ist, einer Formänderung zu widerstehen, welcher daher unfähig ist, eine schiebende oder tangentiale Reaktion auszuüben ... Im Zustande des Gleichgewichts genügen alle flüssigen und gasförmigen Körper dieser Definition. Es ist jedoch eine Art Friktionswiderstand von endlicher Größe vorhanden, welcher sich einer Formänderung mit einer Kraft von endlicher Größe widersetzt, und daher übt eine Flüssigkeit, während sie ihre Form ändert, auf jede Oberfläche eine tangentiale Kraft aus, nur nicht auf die Normalebenen des Zwanges, welcher erforderlich ist, damit diese Formänderung ihren Fortgang nehme.«

In Übereinstimmung hiermit betrachtet man heute allgemein die innere Reibung als eine Größe, welche

---

[1] Weinstein, Thermodynamik, Braunschweig 1903.

[2] G. Tammann, Wied. Ann. **62**, 284, 1897.

[3] W. Spring, Ann. d. Chim. et d. Phys. (5) **22**, 170, 1881.

[4] O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401, 1890.

[5] Zuerst wurde der Begriff der inneren Reibung klar aufgestellt, unmittelbar nach Publikation von Trecas Versuchen, von W. Thomson (Proc. Roy. Soc. **14**, 1865) in der Abhandlung: »On the viscosity and elasticity of metals«. Von späteren Arbeiten sind zu erwähnen: Barus, Phil. Mag. (5), **29**, 337, 1890; W. Voigt, Gött. Nachr. 1890, 36 und Wied. Ann. **47**, 671, 1892; Auerbach, Wied. Ann. **45**, 671 u. 277, 1892; Heydweiller, Wied. Ann. **63**, 56, 1897; Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 241, 1899.

[6] Thomson u. Tait, Handb. d. theoret. Physik, deutsch, Braunschweig 1871, Bd. I, 2, 292.

proportional zur Geschwindigkeit der Deformation ist und verschwindet, wenn diese = 0 wird. Die im Falle des Gleichgewichts auftretenden widerstrebenden Kräfte werden als elastische bezeichnet.

Zeigt sich also bei einem Körper, bezüglich dessen Aggregatzustand Unsicherheit herrscht, ein Widerstand gegen Formänderungen auch im Zustande der Ruhe, so ist damit entschieden, daß der Körper nicht den flüssigen, sondern den festen Körpern beizuzählen ist; man spricht nicht etwa von einer inneren Reibung der Ruhe, sondern nennt die auftretende Widerstandskraft Schubfestigkeit oder Elastizitätsgrenze. Ist diese = 0, so ist der Körper als flüssiger zu bezeichnen. Bleibt die Größe der deformierenden Kraft unter der Elastizitätsgrenze, so wird nach Aufhören des Zwanges die Deformation wieder vollständig, wenn auch nicht sofort rückgängig. Die erforderliche Zeit wird als die Dauer der »elastischen Nachwirkung« bezeichnet.

Besonders anschaulich hat diese Verhältnisse schon vor 25 Jahren Maxwell[1] in seiner Theorie der Wärme dargestellt. Er sagt:

»Eine sehr wichtige Art des Zwanges ist diejenige, welche aus zwei gleichen, rechtwinklig aufeinander wirkenden Zwangen zusammengesetzt ist, von denen der eine eine Spannung, der andere ein Druck ist. Ein solcher Zwang wird z. B. von den beiden Schneiden einer Schere auf den zu schneidenden Körper ausgeübt, welche das Bestreben haben, den einen Teil des Körpers über den anderen hinweggleiten zu lassen.

Ein Körper, welcher, einem solchen Zwange ausgesetzt, gar keine Deformation erleiden würde, wäre, wenn er existierte, ein vollkommen starrer Körper zu nennen. Derartige Körper gibt es jedoch nicht, und die Definition hat nur den Zweck, anzugeben, was man unter vollkommener Starrheit versteht.

Ein Körper andererseits, welcher, einem gegebenen Zwange unterworfen, eine Deformation von gewissem Betrage erleidet, welche nicht mehr zunimmt, wenn der Zwang andauert, und sofort vollständig verschwindet, sobald der Zwang beseitigt wird, heißt ein vollkommen elastischer Körper . . .«[2]

»Findet man, daß die Gestalt eines Körpers eine dauernde Änderung erleidet, sobald der Zwang einen gewissen Wert übersteigt, so nennt man den Körper weich oder plastisch und bezeichnet den Zustand des Körpers in dem Augenblicke, wo die Formänderung eben beginnt dauerhaft zu werden, als die Grenze der vollkommenen[2] Elastizität.«

»Wenn ein konstant erhaltener Zwang eine Deformation oder Verschiebung in dem Körper hervorruft, welche mit der Zeit beständig zunimmt, so nennt man die Substanz zäh.

Tritt diese zunehmende Formveränderung nur ein, wenn der Zwang einen gewissen Wert übersteigt, so nennt man die Substanz fest, so weich sie auch sein möge. Wenn dagegen schon ein minimaler Zwang, sobald er nur lange genug ausgeübt wird, eine stetig wachsende Formveränderung hervorbringt, so ist die Substanz als eine zähe Flüssigkeit zu bezeichnen, so hart sie auch sein möge.

So ist z. B. eine Talgkerze viel weicher als ein Stück Siegellack; legt man jedoch beide horizontal zwischen zwei Stützen, so wird das Siegellack innerhalb weniger Wochen, falls es Sommer ist, infolge seines eigenen Gewichts sich nach unten biegen, während die Kerze gerade bleibt. Die Kerze ist mithin ein weicher fester Körper, das Siegellack dagegen eine äußerst zähe Flüssigkeit.«

Dieses Beispiel zeigt, daß auch Maxwell, trotz der durchaus klaren Auffassung der tatsächlichen Verhältnisse, noch immer auf dem alten Standpunkt verharrt, daß ein Körper dann als Flüssigkeit zu bezeichnen sei, wenn die Elastizitätsgrenze einen bestimmten, von Null verschiedenen Wert übersteige, speziell wenn das eigene Gewicht der Substanz ausreichend sei, Fließen hervorzubringen.

Bereits vor Auffindung der fließenden und flüssigen Kristalle habe ich in meinem Buche über Molekularphysik (1888) folgende hiervon abweichende Definition gegeben:

»Charakteristisch für den festen Aggregatzustand ist die Existenz einer Elastizitätsgrenze. Im Gegensatze dazu nennt man flüssige Körper alle diejenigen, deren Elastizitätsgrenze gleich Null ist, bei welchen die geringste Kraft, wenn sie nur lange genug wirkt, ausreicht, jede, auch die größte bleibende Deformation (Verschiebung, nicht Volumenänderung) hervorzubringen.«

Man kann gegen diese Definition allerdings den Einwand erheben, daß sie verlangt, ein gewisser Zwang müsse beliebig lange Zeit hindurch ertragen werden, somit nur sogenannte säkulare Versuche entscheidend sein könnten.

[1] J. C. Maxwell, Theorie der Wärme, deutsch, Breslau 1877, S. 287.

[2] Diese Definition der vollkommenen Elastizität stimmt scheinbar nicht überein mit der sonst (namentlich in der Lehre vom Stoße) gebräuchlichen, welcher zufolge die Elastizität dann vollkommen ist, wenn keine Energieverluste eintreten, während die Dauer der Nachwirkung nicht berücksichtigt wird. Insofern letztere als Wirkung der inneren Reibung aufgefaßt werden kann und Energieverluste bedingt, kommen aber tatsächlich die beiden Definitionen im Grunde auf dasselbe hinaus. Da Nachwirkung stets vorhanden ist, gibt es im Sinne dieser Definition keine vollkommen-elastischen Körper. Wohl aber hat jeder Körper eine Elastizitätsgrenze in dem Sinne, daß, falls dieselbe nicht überschritten wird, die Deformation (wenn auch nur nach und nach) wieder vollständig rückgängig wird.

und vor Auffindung der fließenden und flüssigen Kristalle war es in der Tat schwer, diesen Einwand zu entkräften[1]. Nachdem wir aber nunmehr wissen, daß die fließenden Kristalle beständig dem sich gleichbleibenden Zwange der Oberflächenspannung unterworfen sind und trotz ihrer übergroßen Weichheit, welche der von gewöhnlichem Öl gleichkommt, nach jeder beliebigen Deformation alsbald wieder diejenige Form annehmen, in der sie sich aus der Lösung bilden (d. h. eine Form, welche frei sein muß von Spannungen, die erst im Laufe der Zeit verschwinden), erscheint wenigstens für diesen Fall die Anstellung säkularer Versuche völlig überflüssig. Wir können ohne weiteres sagen, daß sich die Kristalle auch bei beliebig langer Versuchsdauer nicht mehr ändern werden, daß sie niemals durch die Oberflächenspannung zu einer Kugel zusammengedrückt werden können, sondern stets polyedrische Form behalten werden, also notwendig den festen Körpern zuzurechnen sind.

Da die Aufstellung der Definition gerade für die Festsetzung der Bezeichnung des Aggregatzustandes solcher äußerst weicher Körper von Wichtigkeit ist und, wie wir sehen, das, was von ihr verlangt werden kann, leistet, scheint sie mir die richtige zu sein.

Sie steht übrigens auch durchaus nicht im Gegensatz zu anderen gebräuchlichen Definitionen, wie man aus nachfolgender Zusammenstellung neuerer Definitionen erkennen kann.

G. Kirchhoff[2]: »Wenn man absieht von den Erscheinungen, welche man als eine Folge der Reibung bezeichnet, so kann man (bei den Flüssigkeiten) setzen: $Y_z = Z_x = X_y = 0$ (d. h. die tangentialen Drucke sind gleich Null)«.

Müller-Pouillet[3]: »Die Flüssigkeiten haben keine selbständige Gestalt wie die festen Körper.«

Mousson[4]: »Ungeachtet die Flüssigkeit ein Ganzes mit nahe veränderlichem Volumen darstellt, sind dennoch die Teilchen aneinander leicht verschiebbar, weichen vor jedem eindringenden Körper und schmiegen sich an die Form der Gefäße.«

Winkelmann[5]: »Flüssigkeiten, welche die beiden Eigenschaften der leichten Deformabilität und der schweren Kompressibilität in extremer Vollkommenheit besitzen, d. h. zu deren Deformation gar keine Kraft erforderlich und deren Kompression überhaupt unmöglich ist, heißen ideale Flüssigkeiten . . . Ob ein Körper flüssig oder fest sei, ob man ihn als sehr weichen festen Körper oder als sehr zähe Flüssigkeit zu bezeichnen habe, kann im Übergangsstadium zweifelhaft werden (z. Butter, Sirup)«.

Violle[6]: »Als ideale Flüssigkeit definieren wir einen solchen Körper, der bei vollkommen freier Beweglichkeit seiner kleinsten Teile vollständig inkompressibel ist. In Wirklichkeit . . . erfährt jede Flüssigkeit bei unveränderter Temperatur merkliche Volumenänderungen, wenn der auf ihr lastende Druck geändert wird, und bei den beweglichsten Flüssigkeiten läßt sich noch leicht eine gewisse Zähigkeit (Viskosität) nachweisen.«

Christiansen[7]: »Es ist eine Kraft erforderlich, um die Gestalt einer Flüssigkeitsmasse zu verändern, aber der von der Flüssigkeit geleistete Widerstand richtet sich nach der Geschwindigkeit, mit der die Formveränderung vor sich geht, und wird unendlich klein, wenn die Formveränderung sehr langsam vollzogen wird . . . Zwischen den verschieden schnell bewegten Teilchen einer Flüssigkeit findet eine Reibung in verschiedenem Grade statt. Infolge der Reibung ist die Zähflüssigkeit mehr oder weniger groß.«

Voigt[8]: »Ein nicht starrer Körper, in welchem im Zustand der Ruhe tangentiale Drucke niemals auftreten, heißt eine Flüssigkeit, und wenn er diese Eigenschaft auch bei der Bewegung beibehält, eine ideale Flüssigkeit.«

Wüllner[9]: »Die flüssigen Körper haben ein selbständiges Volumen ohne selbständige Gestalt. Die geringste äußere auf sie einwirkende Kraft kann eine Verschiebung und selbst eine Trennung derselben bewirken. Nach der Trennung fügt sie aber ein einfaches Zusammenbringen wieder zusammen.«

Chwolson[10]: »Die Materie im flüssigen Zustand oder ein sogenannter flüssiger Körper hat keine bestimmte Gestalt, und ändert sich letztere überhaupt sehr leicht; ebenso leicht ist es, einen flüssigen Körper zu zerteilen. Das Volumen einer Flüssigkeit ändert sich, wenn ihre ganze Oberfläche einem Drucke ausgesetzt wird, nur sehr wenig; sobald derselbe nachläßt, wird das frühere Volumen vollständig wieder angenommen.«

[1] Übrigens existieren Bauwerke aus uralten Zeiten, welche beweisen, daß Körper imstande sind, sehr hohe Drucke durch Jahrtausende zu ertragen, ohne zu fließen.

[2] Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, Leipzig 1876, S. 119.

[3] Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, herausgegeben von Pfaundler, 1876, Bd. I, S. 24.

[4] Mousson, Die Physik auf Grundlage der Erfahrung, Zürich 1879, Bd. I, S. 23.

[5] Winkelmann, Handbuch der Physik, Breslau 1891, Bd. I, S. 210.

[6] Violle, Lehrbuch der Physik, Deutsch, Berlin 1892, Bd. I, 2. Tl. S. 492.

[7] Christiansen, Elemente der theoretischen Physik, Deutsch, Leipzig 1894, S. 128.

[8] Voigt, Compendium der theoretischen Physik, Leipzig 1895, Bd. I, S. 233.

[9] Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, Leipzig 1895, Bd. I, S. 212.

[10] Chwolson, Lehrbuch der Physik, deutsch, Braunschweig, 1902, S. 41.

Riecke[1]: »Flüssigkeiten und Gase besitzen die gemeinsame Eigenschaft, einer nicht zu raschen Änderung der Form keinen merklichen Widerstand entgegenzusetzen.«

Warburg[2]: »Eine vollkommene Flüssigkeit ist ein Körper, welche der kleinsten formändernden Kraft nachgibt, wenn mit der Formänderung keine Volumenänderung verbunden ist.«

Jedenfalls wird man auf Grund dieser Zusammenstellung behaupten dürfen, daß wohl allgemein angenommen wird, daß die Größe der Elastizitätsgrenze, und nicht, wie Tammann in dem oben angeführten Zitat annimmt, die Größe der inneren Reibung den Unterschied des festen und flüssigen Aggregatzustandes bedingt, und daß (im Gegensatz zu Maxwell) übereinstimmend von allen Physikern Körper, deren Elastizitätsgrenze = 0 ist, die also, wie man sich ausdrückt, keine Verschiebungselastizität besitzen, als Flüssigkeiten bezeichnet werden.

2. Elastizitätsgrenze.

Zur Messung der Elastizitätsgrenze könnte man den Körper etwa zwischen zwei Scherblätter bringen, wie Fig. 299 (aus O. Lehmann, Molekularphysik, I) zeigt, und messen, mit welcher Kraft die Scherblätter gegeneinander verschoben werden müssen. Solange die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wird, ist die Verteilung der Spannungen etwa die in der Figur angedeutete. Eine damit in naher Beziehung stehende Methode ist das Durchstanzen.

Wird zwischen einen zylindrischen Oberstempel und einen entsprechenden Hohlzylinder als Unterstempel eine nicht zu dicke Platte gebracht und in zunehmendem Maße der Einwirkung der Stempel ausgesetzt, so drückt der Oberstempel ein etwa seiner Basis entsprechendes rundes Stück aus der Platte heraus und erzeugt so in der Platte ein gleichgeformtes Loch. Die Richtungen maximaler Spannung bilden abgestumpfte Kegelflächen, von welchen die eine die Basis des Oberstempels zur oberen Grundfläche hat, die andere die Öffnung des Unterstempels zur unteren. Die Fig. 300 lässt erkennen, daß unter so primitiven Verhältnissen die Vorgänge recht komplizierter Natur sein müssen.

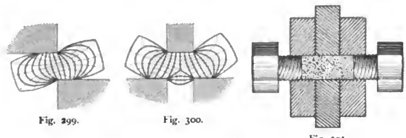


Fig. 299. Fig. 300. Fig. 301.

Um derartige Komplikationen zu vermeiden, ist es nötig, das Material, etwa wie Fig. 301 zeigt, durch in die Scherblätter eingesetzte Schrauben so fest zusammenzupressen, daß während des Abscherens nirgendwo ein leerer Raum auftreten kann, also bis gerade eben ein Fließen eintritt, d. h. die Elastizitätsgrenze des Materials überschritten wird[3], wie dies tatsächlich Kick und Wedding getan haben[4].

[1] Riecke, Lehrbuch der Physik, Leipzig 1902, S. 151. [2] Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik, 1902, S. 52.

[3] Die gewöhnliche Definition der Elastizitätsgrenze gründet sich, ebenso wie die Definition des sogenannten ersten Elastizitätsmoduls, auf die Dehnung, welche stets mit einer Volumenänderung verbunden ist, also auf vereinter Wirkung von Schubelastizität und Kompressibilität beruht. Die einfachere Erscheinung ist, wenigstens theoretisch, die Schiebung oder Torsion, somit der natürliche Elastizitätsmodul der sogenannte zweite oder Schub- (Torsions-) Modul und die wahre Elastizitätsgrenze, die Schubfestigkeit. Praktisch ist allerdings auch bei der Schiebung eine Volumenänderung nicht zu vermeiden, da stets senkrecht zu den Linien des Zuges Druckkräfte wirken und umgekehrt, also der Körper aus Fasern zusammengesetzt gedacht werden kann, welche einer Dehnung unterliegen und sich somit ebenso verhalten, wie ein gedehnter Draht, d. h. Volumenänderungen erleiden.

Diese Volumenänderungen, welche alle praktisch durchführbaren Deformationen begleiten, geben, ebenso wie die Volumenänderungen bei Gasen und Flüssigkeiten, Anlaß zu Wärmebindung oder Entbindung, d. h. zu Temperaturänderungen (vgl. R. Rühlmann, Handbuch d. mechan. Wärmetheorie, 1. S. 517, 1876).

Würden solche nicht stattfinden, so wäre es vielleicht möglich, nach dem Vorgange von Forchheimer (Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure, 29. S. 202, 1885) die Elastizitätsgrenze durch Messung der Temperaturänderungen bei der Dehnung zu bestimmen. Allerdings bedingt auch die elastische Nachwirkung (Hysteresis) einen Verbrauch an mechanischer Arbeit, somit eine Erhöhung der Temperatur. Von dem Momente an, wo bleibende Form- oder Strukturänderungen eintreten, müßte aber die Temperatur infolge der dauernden und weitaus größeren Arbeitsleistung ganz beträchlich ansteigen, so daß es wohl möglich wäre, durch Verlängerung der Temperaturkurve den Punkt genau festzustellen, bei welchem die ersten Spuren bleibender Deformation auftreten. Abgesehen von der geringfügigen Wärmeentwicklung durch Hysteresis kann man also sagen (vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 9, 727, 1902): Die Verschiebungselastizität bedingt im Gegensatz zur inneren Reibung und Volumenelastizität nicht Umwandlung von Arbeit in Wärme, sondern in Energie elastischer Spannung.

H. Hertz (Verh. d. Ver. zur Bef. d. Gewerbfl. Berlin 1882, Schriften verm. Inhalts, Leipzig, 1895, S. 192) schließt sich ebenfalls der gewöhnlichen Definition der Elastizitätsgrenze an, indem er, um zu einem absoluten Maß der Härte zu gelangen, sich die Frage vorlegt: »Innerhalb welcher Grenzen dürfen die auf ein Element wirkenden Hauptdrucke X_x, Y_y, Z_z liegen, damit die Elastizitätsgrenze nicht überschritten werde?«

[4] Kick, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure, 1890, S. 36.

Wedding, dessen Versuche sich auf Abscherung von Blei beziehen, schreibt über die Ergebnisse:

»Wenn dann die Bleistange durch die Verschiebung der Scherplatten zerschnitten wurde, so waren die Schnittflächen nicht gedrückt, sondern blieben genau kreisrund, weil das Material den Hohlraum ganz ausfüllte und auch nach den Enden hin keinen Platz fand, um zugunsten einer Verdrückung ausweichen zu können. Es zeigte sich bei dieser Gelegenheit auch folgende eigentümliche Erscheinung. Wenn ich durch Schiebung der Scherplatten die Bleistange durchschnitt und dann die Platten wieder in ihre Anfangsstellung zurückführte, darauf die Schraube löste und das Blei herausnahm, so waren beide Hälften wieder zu einer festen Stange zusammengewachsen, und es war nicht einmal die Stelle zu finden, wo der Schnitt vorher gewesen war.«

Ein genauer messender Versuch würde ergeben, daß die Kraft, mit welcher die Scherblätter gegeneinander verschoben werden müssen, sich darstellen läßt durch einen Ausdruck von der Form $(a + b \cdot v)\, q$, worin a die Schubfestigkeit der Elastizitätsgrenze, b die innere Reibung und q den Querschnitt bedeutet. Die so definierte innere Reibung entspricht in der Theorie der äußeren Reibung und würde in diese übergehen, wenn die Abscherung vollzogen und nun (ohne erhebliches Anziehen der Schrauben) der Versuch wiederholt würde. a wäre dann die Reibung der Ruhe und die Summe $a + b \cdot v$ die Reibung der Bewegung. Tatsächlich sind die Werte in solchem Falle ganz andere, da auch bei den bestpolierten Oberflächen nur eine Berührung in wenigen Punkten stattfindet, somit für q ein weit kleinerer Wert einzusetzen wäre, welcher zu dem von v abhängig ist, da sich bei der Bewegung die Zahl der Berührungspunkte ändert, so daß die Reibung der Bewegung sogar kleiner wird als die der Ruhe und sich von der Geschwindigkeit nahezu unabhängig erweist[1].

Die gewöhnliche Definition der inneren Reibung setzt allerdings nicht, wie hier angenommen, voraus, daß die beiden Teile des Körpers längs einer einzigen Ebene aneinander gleiten, sondern längs unendlich vielen parallelen Ebenen, wobei dann die Kraft um so kleiner wird, je größer der Abstand der beiden äußersten dieser Ebenen.

Wird die Schichtdicke unendlich klein, so geht die so bestimmte Reibung in die oben definierte über. Für sehr kleine Schichtdicken[2] kann also das Gesetz, daß die Kraft dieser Dicke umgekehrt proportional ist, oder richtiger die Annahme, daß die Schicht mit unendlich großer Kraft an den Platten haftet, nicht mehr zutreffend sein.

Ich selbst versuchte, die Elastizitätsgrenze weicher Körper zu bestimmen mittels eines Torsionsapparats, bestehend aus zwei konaxialen Zylindern, von welchen der eine leicht drehbar ist, und deren Zwischenraum mit der zu untersuchenden Substanz ausgefüllt ist. Um die Kraft zu messen, ist der andere Zylinder an einer Torsionswage befestigt oder bifilar aufgehängt. Der Boden des äußeren Zylinders ist mit Quecksilber bedeckt bis zur Berührung mit dem anderen, um die Wirkung der Bodenschicht zu eliminieren.

Enthielte der Zwischenraum beispielsweise Gelatine, so würde bei Drehung des einen Zylinders der andere je nach der Größe der Kraft, welche ihn festzuhalten sucht, mehr oder weniger mitgenommen und auch beim Sistieren der Drehung nicht wieder in seine Anfangslage zurückkehren. Die Verdrehung bildet ein Maß der Elastizität. Fehlt die Elastizität, wie z. B. wenn der ringförmige Zwischenraum mit Sirup gefüllt ist, so kehrt der mitgenommene Zylinder nach und nach wieder vollkommen in seine Anfangsstellung zurück.

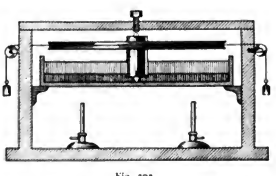


Fig. 302.

Bei Anwendung von zäheren Körpern, wie z. B. Marineleim[3], hat die Vorrichtung den Nachteil, daß infolge der Höhe und des geringen Abstandes der beiden Zylinder schon kleine Verdrehungen eine sehr große Kraft beanspruchen, und daß deshalb genaue Messungen mit kleineren Kräften unmöglich werden. Zweckmäßiger verwendet man darum die zu untersuchende Substanz in Form einer ringförmigen Platte von großer Ausdehnung und relativ geringer Dicke. Ich benutzte z. B. eine flache, eiserne Schale von etwa 50 cm Durchmesser, in deren Mitte, wie Fig. 302 zeigt, sich ein Zylinder drehen kann, und welche zur Hälfte mit Quecksilber und darüber mit Marineleim gefüllt ist. Dreht man den Zylinder mit konstanter kleiner Kraft, so wird zunächst eine vollkommen elastische Verdrillung der Marineleimplatte hervorgerufen; erhöht man sukzessive die Kraft, so wird schließlich die Elastizitätsgrenze überschritten, d. h. die Verdrillung wird bei nachlassender Kraft nicht mehr vollständig rückgängig. Läßt man die

[1] Siehe Warburg und v. Babo, Wied. Ann. 2, 406, 1877.

[2] Wie z. B. bei der dünnen Ölschicht zwischen einer rotierenden Welle und den Lagerschalen (vgl. Stribeck, Phys. Zeitschr. 4. 277, 1903) oder der dünnen Luftschicht bei den zitierten Versuchen von Warburg und v. Babo.

[3] Auf diesen bezogen sich die oben erwähnten Messungen von Barus.

Kraft dauernd wirken, so nimmt die Verdrillung mit der Zeit immer mehr zu, der Zylinder dreht sich mit konstanter Geschwindigkeit, welche um so mehr wächst, je weiter die Kraft ansteigt. Läßt man plötzlich nach, so schnellt der Zylinder auch bei starker Überschreitung der Elastizitätsgrenze wieder zurück und strebt (durch die innere Reibung gehindert) allmählich der Ruhelage zu (»elastische Nachwirkung«), ohne dieselbe aber, eben weil die Elastizitätsgrenze überschritten wurde, jemals erreichen zu können. Die Substanz verhält sich somit als unvollkommen elastischer Körper.

Erwärmt man die Schale, so wird die Elastizität im Verhältnis zur inneren Reibung immer kleiner, die Nachwirkungserscheinungen werden auffälliger, und die Elastizitätsgrenze nähert sich der Null. Bei anderen Versuchen, speziell bei Guttapercha und Schellack, benutzte ich das Prinzip der Torsion zylindrischer Stäbe oder Fäden. Um eine Einwirkung der Schwere auszuschließen und gleichzeitig möglichst gleichmäßig verteilte konstante Temperatur zu erhalten, wurden die Stäbe während der Torsion in einem Bade von spezifisch gleich schwerer Salzlösung in horizontaler oder vertikaler Stellung erhalten. Zunächst wurde das eine Ende festgehalten und das andere um einen bestimmten Winkel gedreht und in dieser Stellung mehr oder minder lang festgehalten, sodann das erste freigegeben und die von einem angebrachten Zeiger in gleichen Zeiten (Funkenintervalle) angenommenen Lagen festgestellt.

Auch die Ausflußerscheinungen können, ebenso wie bei Flüssigkeiten, zur Bestimmung der inneren Reibung, benutzt werden, richtiger zur Bestimmung der Summe von Schubfestigkeit und innerer Reibung.

So bemerkt Heydweiller (l. c.): »Gelegentliche Erfahrungen über die verhältnismäßig große Plastizität gewisser fester organischer Verbindungen in der Nähe ihres Schmelzpunktes führten mich auf die Möglichkeit, die innere Reibung derselben direkt nach der sog. Transpirationsmethode zu bestimmen, unter Erwägung des Umstandes, daß die Durchströmungszeit durch eine Röhre dem Quadrate ihres Querschnittes umgekehrt proportional ist. Als Versuchssubstanz diente Menthol, dessen Reibungskoeffizient bei $14{,}9^0$ zu $209 \cdot 10^{10}$ *cgs*-Einheiten gefunden wurde[1] und bei Erhitzung bis $38{,}7^0$ (Schmelzpunkt 39^0) auf $0{,}29 \cdot 10^{10}$ abnahm.«

(Für das flüssige Menthol fand sich bei 34^0 der Reibungskoeffizient gleich 0,25, d. h. bei der Verflüssigung nahm die Summe von Schubfestigkeit und innerer Reibung im Verhältnis von 1 zu 10^{10} ab.)

Tammann bestimmte im Verein mit anderen[2] neuerdings die Ausflußgeschwindigkeit von Blei, Thallium, Zinn und Wismut bei 500 und 1000 kg Druck pro qcm, bei Kadmium für 1000 kg, bei Kalium und Natrium für 260 kg, Zink bei 2000 und Antimon bei 3000 kg bei verschiedenen Temperaturen. Bestimmte Zahlenwerte der Plastizität konnten nicht ermittelt werden[3].

Immerhin konnte folgende Reihenfolge konstatiert werden:

K, Na, Pb, Tl, Sn, Bi, Cd, Zn, Sb.

Von links nach rechts nimmt die Plastizität ab, die innere Reibung zu.

Diese Versuche zeigen deutlich, daß sowohl bei festen wie bei flüssigen Körpern innere Reibung vorhanden ist, wenn auch von sehr verschiedener Größenordnung, und daß somit kein Grund vorliegt, sowie überhaupt keine Möglichkeit, diese Konstante zur Charakterisierung des Unterschiedes beider Aggregatzustände heranzuziehen.

Ob, wie es den Anschein hat, auch die elastische Nachwirkung (Hysteresis) nur durch die innere Reibung bedingt ist, etwa wie bei einem vollkommen elastischen Schwamm, dessen Poren erfüllt sind von einer zähen Flüssigkeit, oder ob etwa noch andere Faktoren mitwirken, konnte bis jetzt nicht entschieden werden[4].

---

[1] Hiervon wäre nach dem oben S. 91 Gesagten noch die Schubfestigkeit in Abrechnung zu bringen.

[2] Werigin, Lewkojeff und Tammann, Ann. d. Phys. 10, 647, 1903.

[3] Wahrscheinlich weil die Plastizität eines Kristalls nach verschiedenen Richtungen in hohem Maße veränderlich ist, somit die Kraft, welche den Ausfluß erzwingen kann, sehr wesentlich davon abhängt, welches die zufällige Lage der an der Ausflußöffnung befindlichen Kriställchen ist.

[4] Maxwell identifiziert geradezu elastische Nachwirkung und Zähigkeit. Er führt z. B. am angegebenen Orte (S. 289) Beobachtungen über Nachwirkung als Beispiele der Beobachtung von Zähigkeit an:

Kohlrausch (Pogg. Ann. 119, 1863) fand, daß ein dünner Glasfaden mehr und mehr tordiert wurde, wenn lange Zeit hindurch jene unbeträchtliche Torsionskraft auf ihn wirkte, die eine Folge der Wirkung der Erde auf einen kleinen, an dem Glasfaden aufgehängten Nagel ist. Ich selbst habe gefunden, daß geringe Änderungen in der Torsion eines Stahldrahts noch tagelang, nachdem ihm eine kleine dauernde Torsion beigebracht worden war, vor sich gehen, und W. Thomson (Proc. Roy. Soc. 1895) hat die Zähigkeit anderer Metalle untersucht.

Anderer Ansicht ist Ch. Ed. Guillaume (Les déformations passagères des Solides, Congrès International de Physique I, p. 432, 1900): »Entre les déformations parfaitement élastiques des solides et les changements permanents de forme, se trouvent comme terme moyen, les déformations passagères, qui se produisent lentement et disparaissent de même. Il sembla pendant longtemps, qu'une combinaison des théories de l'élasticité et de la plasticité des corps solides en rendait suffisamment compte; mais certain faits, vus plus nettement qu'autrefois, s'accordent mal avec cette idée, tandis qu'une autre theorie les explique très simplement ... en disant, que tous les corps présentant des modifications passagères possèdent un équilibre chimique variable avec les circonstances extérieures, auquel ils arrivent lentement lorsque ces circonstances se modifient. L'état solide explique suffisamment la lenteur de ces variations. Les belles recherches résumées dans le Rapport de M. Spring ne laissent d'ailleurs aucun doute sur la possibilité des réactions chimiques dans les solides.

3. Temporäre Elastizität.

Besitzen die Flüssigkeiten auch nicht die Eigenschaft, dauernd elastische Verschiebungen zu gestatten, so kommt ihnen doch zuweilen ein so hohes Maß temporärer Elastizität zu (z. B. Pech, Guttapercha, Marineleim usw. in genügend erwärmtem Zustande, in welchem die Elastizitätsgrenze = 0 ist), daß selbst der Physiker Zweifel hegen kann, ob der Aggregatzustand wirklich der flüssige ist und im gewöhnlichen Leben derselbe ganz zweifellos für fest gehalten wird.

Diese temporäre Elastizität ist identisch mit der unvollkommenen Elastizität fester Körper, welche diese nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze aufweisen. Obschon in diesem Falle bleibende elastische Deformation nicht mehr möglich ist, so verhalten sie sich doch kurz dauernden Deformationen gegenüber noch fast genau so, wie wenn ihre Elastizität auch diesen hohen Beanspruchungen gegenüber noch eine vollkommene wäre.

Ein bekanntes hierher gehöriges Kunststückchen ist das, daß man einen aus weicher Brotmasse gebildeten Körper von der Form eines oktaedrischen Achsenkreuzes mit aller Gewalt gegen die Wand werfen und so aufs gründlichste deformieren kann, ohne daß er eine merkliche bleibende Gestaltsveränderung erfährt, so daß, da die Deformation von selbst zurückgeht, das Verhalten ganz dem eines elastischen Körpers entspricht. Denselben Versuch kann man mit Marineleim, also einem homogenen Stoff, ausführen.

Öfters ist diese temporäre Elastizität der Flüssigkeiten mit der permanenten der festen Körper auf gleiche Stufe gestellt und somit auch den Flüssigkeiten vollkommene Elastizität, d. h. eine von Null verschiedene Elastizitätsgrenze zugesprochen worden. Z. B. definiert Auerbach[1]:

»Flüssigkeiten haben große Volumen- und kleine Gestaltselastizität ... Stoffe von unendlich großer Volumenelastizität und unendlich kleiner Gestaltselastizität heißen »ideale« Flüssigkeiten ... Flüssigkeiten und Gase haben die gemeinsame Eigenschaft kleiner Gestaltselastizität.«

Anlaß zu derartigen Definitionen des Flüssigkeitszustandes gab speziell die ältere Undulationstheorie des Lichtes. Als ihr Urheber ist Fresnel zu betrachten.

Lord Kelvin[2] berechnete den Elastizitäts- oder Starrheitskoeffizienten des Äthers zu etwa 4500 dyn pro qcm, während er z. B. für Stahl $80 \cdot 10^{10}$ beträgt; er macht aber bereits selbst dazu die Bemerkung, daß, wenn derselbe tatsächlich diese Größe hätte, das Fehlen eines Widerstandes bei der Planetenbewegung, sowie bei der Bewegung der Moleküle, wie sie die kinetische Gastheorie annimmt, nicht erklärbar wäre[3].

Später (1900) gelangt er zu einer neuen Schätzung, welcher zufolge der Elastizitätskoeffizient des Äthers sogar größer als der des Stahls sein muß, um die elektromagnetischen Erscheinungen erklären zu können[4].

F. Neumann[5] sagt:

»Wir denken uns einen festen geraden Zylinder, dessen oberes Ende festgehalten wird, während das untere tordiert wird. Infolge der Torsion ändern die Teilchen des Zylinders ihre gegenseitige Lage, ohne daß gleichzeitig eine Änderung der Dichtigkeit oder des Volumens einträte. Hört die tordierende Kraft auf zu wirken, so streben die Teilchen in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren. Denken wir uns nun statt des festen einen flüssigen Zylinder, einen Wasserstrahl, ebenso tordiert, so tritt auch hier keine Änderung der Dichtigkeit ein. Die hydro-

Es ist indes schwer, sich solche chemische Vorgänge z. B. in einem deformierten Eiskristall vorzustellen, welcher nach K. R. Koch (1885) die Nachwirkung sehr deutlich zeigt. Koch verfolgte sie zwölf Stunden lang bei einem Stab von 31,4 cm Länge, 10 mm Dicke und 20 mm Breite, dessen Längsachse parallel zur Gefrierfläche (also senkrecht zur Hauptachse) lag, und der sechs Stunden lang in der Mitte mit 250 g belastet gewesen war, während die Enden auf Lagern ruhten.

Es zeigte sich kurz nach der Entlastung ein rasches Zurückgehen der Biegung, das bald immer langsamer wurde, und sich asymptotisch einer Grenze näherte. Die Durchbiegung wurde mittels eines Spiegelfühlhebels gemessen, bei einer Lufttemperatur von $-12,5^\circ$ bis -15°. Der Rückgang der Biegung sofort nach der Entlastung betrug 15,0 Skalenteile. Die Abnahme pro Minute in den folgenden Stunden betrug dann anfänglich 2,3, schließlich 0,5 Skalenteile.

Wohl lassen sich dagegen nach der Guillaumeschen Auffassung die Erscheinungen bei manchen Körpern organischer Natur verstehen, z. B. bei gewöhnlichem vulkanisiertem Kautschuk. Ein Gasschlauch, der über einen beträchtlich weiteren Gashahn gezogen ist, nimmt, wenn er bald wieder abgezogen wird, nahezu vollkommen die frühere Weite wieder an; er bleibt aber dauernd weiter, wenn er monatelang übergestreift war. Vermutlich finden im Laufe der Zeit chemische Umlagerungen statt, und damit verschwindet der Spannungszustand, da die neu gebildeten Moleküle natürlich keine elastischen Kräfte aufeinander ausüben.

[1] Auerbach, Canon der Physik, Leipzig 1899, S. 84.

[2] Vgl. V. A. Julius, Der Äther, Deutsch, Leipzig, Quandt & Händel, 1902.

[3] W. Thomson, Popular Lectures and Adresses, I, 327, 1899.

[4] Da auch flüssige Körper unzweifelhaft eine Dielektrizitätskonstante und magnetische Permeabilität besitzen, beruht natürlich die elektromagnetische Lichttheorie auf sicherer Basis, gleichgültig, ob es möglich ist, die elektromagnetischen Erscheinungen auf Grund der Annahme einer Elastizität des Äthers zu erklären oder nicht.

[5] F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Elastizität. Leipzig, 1885, S. 2.

dynamischen Gleichungen würden in diesem Falle ergeben, daß keine Kraft nötig sei, um alle Querschnitte des Strahls nach und nach in die neue Lage zu bringen. Eine Folge hiervon ist, daß jedes Teilchen nach dem Aufhören der Torsion in der Lage bleiben wird, die es angenommen hat. Wir wissen jetzt, daß allerdings eine Kraft erforderlich ist, um die Torsion hervorzubringen. Diese Kraft würde als Reibung der einen Schicht gegen die andere erscheinen. Wir können auch behaupten, daß, wenn die Torsion innerhalb so enger Grenzen stattgefunden hätte, daß keine neue Gleichgewichtslage der Teilchen hätte eintreten können, die Kraft alle einzelnen Querschnitte in ihre ursprüngliche Lage zurückführen würde.«

Ketteler[1] schreibt:

»Die bloße Tatsache, daß wir dem Äther tangentielle, wie normale Reaktionskräfte beizulegen haben . . ., kann uns nicht ohne weiteres zu der Folgerung zwingen, daß ihm nun auch das Prädikat der Starrheit im allgemeinen und eigentlichen Sinne zukomme.«

Kirchhoff[2] äußert sich:

»Die Lichtschwingungen sind, wie aus den Polarisationserscheinungen hat geschlossen werden müssen, transversale. Wir kennen solche nur bei den festen Körpern, wir müssen also schließen, daß der Äther in bezug auf die Lichtbewegung sich wie ein fester Körper verhält. Daß dies trotz der geringen Dichtigkeit der Fall ist, die wir dem Äther zuschreiben, können wir als eine Folge der Schnelligkeit der Lichtschwingungen ansehen. Bei so schnellen Schwingungen würde auch bei der Luft und beim Wasser die charakteristische Eigenschaft der Flüssigkeiten, infolge deren nur longitudinale Schwingungen möglich sind, nämlich die Gleichheit des Druckes in verschiedenen Richtungen, aufhören, es würden auch diese wie feste Körper sich verhalten.«

Volkmann[3] weist auf die Unwahrscheinlichkeit solcher Annahmen hin:

»Die Unwahrscheinlichkeit, die mit der so veranschaulichten Konstitution des Äthers verknüpft ist, und damit die innere Unwahrscheinlichkeit einer elastischen Theorie des Lichtes besteht darin, daß wir auch den leeren Raum durch einen neuen Stoff erfüllt ansehen müssen, welcher die Fähigkeit hat, transversal zu schwingen, und welcher daher als fest und nicht als flüssig anzusehen ist. Diese Anschauung steht durchaus im Widerspruch mit der gewöhnlichen Erfahrung, nach welcher der leere Raum der Bewegung der Körper nicht den geringsten Widerstand in den Weg stellt; die Planeten bewegen sich widerstandslos.«

Ist nun auch im Prinzip den Flüssigkeiten ein gewisses Maß von temporärer Elastizität nicht abzusprechen, so scheint dieselbe doch bei gewöhnlichen leichtflüssigen Stoffen praktisch ohne Bedeutung zu sein[4].

Um hierüber ein Urteil zu erhalten, untersuchte ich die Möglichkeit rascher elastischer Schwingungen in Flüssigkeiten. Die Achse des oben beschriebenen Torsionsapparats wurde mit einem quer durchgesteckten Wechselstromelektromagneten versehen, welcher zwischen den Polen zweier benachbarter kräftiger Gleichstromelektromagnete hin und her schwingen konnte. War der Zwischenraum zwischen den beiden Zylindern mit elastischer Masse, z. B. Gallerte gefüllt, und wurde nur Wechselstrom eingeleitet, und dessen Frequenz allmählich immer mehr erhöht, so machte der Zylinder zunächst kleine erzwungene Schwingungen, deren Amplitude aber naturgemäß fast plötzlich anwuchs, sobald die Eigenschwingungsdauer des Systems erreicht wurde und dann ebenso schnell wieder abnahm. Die Dämpfung der Schwingungen (das logarithmische Dekrement) bei einem einzigen Anstoß erwies sich aber in diesem Falle außerordentlich groß. Wurde die Gallerte durch Marineleim ersetzt, so war es auf keine Weise mehr möglich, selbst bei verhältnismäßig großer Elastizität desselben, Schwingungen zu erzielen, da jeder Anstoß nur eine aperiodisch verlaufende Bewegung zur Folge hatte, welche (dem Gange der elastischen Nachwirkung entsprechend) sehr langsamen Verlauf nahm, umsomehr, je mehr sich die Temperatur dem Übergangspunkt in den flüssigen Zustand, d. h. dem Punkt, für welchen auch die kleinste dauernde Kraft beliebig große Drehung erzeugt, näherte. Daß hiernach bei Ersetzung des Marineleims durch Sirup, Wasser und andere zweifellos flüssige Körper keine Schwingungen erhalten wurden, erscheint hiernach selbstverständlich[5].

[1] Ketteler, Theoretische Optik, Braunschweig, 1885, S. 8.

[2] Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Optik, herausgegeben von Hensel. Leipzig 1891, S. 4.

[3] Volkmann, Vorlesungen über die Theorie des Lichtes, Leipzig 1891, S. 17.

[4] Das Rikoschettieren flach geworfener Steine von Wasseroberflächen erklärt sich wohl vollständig durch den Trägheitswiderstand, die Kompressibilität und Oberflächenspannung des Wassers.

[5] Grunmach (Phys. Zeitschr. 4, 32, 1902) vermochte bei Olivenöl und Glyzerin nicht einmal Kapillarwellen hervorzubringen.

4. Volumenelastizität.

Auch noch in neueren Lehrbüchern werden häufig die Gase als »elastische« Flüssigkeiten bezeichnet im Gegensatz zu den »tropfbaren« Flüssigkeiten. Diese Bezeichnung gründet sich auf die Auffassung, die Kompressibilität der Körper sei eine Äußerung derselben Kraft wie die Elastizität, obschon doch bei der Kompression die aufgewandte Energie in Wärme übergeht, bei der elastischen Deformation dagegen in Energie elastischer Spannung.

Auf derselben Auffassung fußend, hat man auch von einer vollkommenen Elastizität aller festen Körper und einer unendlich hohen Elastizitätsgrenze gesprochen. So sagt Spring[1]:

»L'état solide de la matière n'est pas un état réellement particulier; c'est plutôt un prolongement de l'état liquide, s'il est permis de s'exprimer ainsi. Une définition exacte de cet état ne peut encore être donnée. Dire des corps solides qu'ils conservent leur forme, n'est pas toujours vrai; les expériences de Tresca le prouvent bien. Dire deux qu'ils n'ont qu'une élasticité limitée, est une définition insuffisante, car Spring[2] a fait connaître un cas ou l'élasticité des solides est sans limite . . .«

Hierin liegt auch augenscheinlich der Grund, weshalb Spring die Definition, daß Flüssigkeiten Körper von der Elastizitätsgrenze 0 sind, nicht als eine strenge betrachtet, sondern nur als ein Auskunftsmittel für den praktischen Gebrauch, wie in folgender Stelle ausgesprochen ist.

»Mais si une définition rigoureuse n'est pas possible, on regardera utilement, en pratique, les corps solides comme caractérisés par une limite d'élasticité dans leurs déformations unilatérales (O. Lehmann).«

Diese Auffassungsart steht in Zusammenhang mit Poissons Molekulartheorie der Elastizität[3], welche später von Voigt[4] durch Beifügung der Annahme einer Polarität der Moleküle, d. h. von molekularen Richtkräften, neben den nur die Lage der Schwerpunkte beeinflussenden Attraktionskräften vervollständigt wurde.

Bezeichnet man das Volumen des Körpers mit v, die Änderung desselben bei einem allseitigen Zuge von K Kilogramm pro qcm mit Δv, den Elastizitätsmodul (das Reziproke des Elastizitäts- oder Dehnungskoeffizienten, gemessen in kg, m und qmm) mit E, den Schubmodul (das Reziproke des Schubkoeffizienten) mit F und die sogen. Elastizitätszahl, d. h. das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation bei Dehnung in der Längsrichtung allein mit μ, so ist nach Poisson die Kompressibilität[5]:

$$\frac{\Delta v}{v} : \frac{K}{100} = \frac{3(1-2\mu)}{E} = \frac{3(1-2\mu)}{F \cdot 2(1+\mu)} .$$

Dabei schwanken die Werte der Konstanten μ für verschiedene Substanzen zwischen 0 und $\frac{1}{2}$.

Wie man sieht, ist nach dieser Theorie die Kompressibilität dem Werte des Koeffizienten der Verschiebungselastizität (dem Dehnungskoeffizienten) direkt proportional, mit anderen Worten, Volumenelastizität und Verschiebungselastizität sind ihrem Wesen nach identisch.

In diesem Sinne definiert auch Voigt[6] die Elastizität:

»Ein Körper heißt elastisch, wenn in ihm eine von einem beliebigen Anfangszustand ausgehende Deformation Spannungen erregt, welche diese Deformation rückgängig zu machen streben; er heißt vollkommen elastisch, wenn bei konstanter Temperatur der Spannungszustand allein von dem augenblicklichen Deformationszustand abhängt, und die Spannungen nur mit den Deformationen verschwinden.« Dieser Definition gemäß handelt ein ganzer Abschnitt (l. c. S. 345) von den »elastischen Flüssigkeiten«.

Natürlich steht vom Standpunkte des Mathematikers aus betrachtet nichts entgegen, die Kräfte, welche sich bei Kompression eines Körpers geltend machen, zu identifizieren mit denjenigen, welche bei Dilatation auftreten, da für unendlich kleine Verschiebungen beide der Größe nach gleich sind, indes sind es nicht nur die oben erwähnten Verschiedenheiten der Energieumsetzungen in beiden Fällen, sondern gerade auch molekular theoretische Betrachtungen, die zu anderer Auffassung führen.

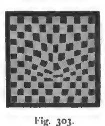
Das molekulare Gleichgewicht erfordert notwendig das Vorhandensein von zwei einander entgegenwirkenden Kräften, anziehenden und abstoßenden. Man kann annehmen, daß beide wahre Kräfte sind, welche ebenso wie die Kraft eines gespannten Muskels an zwei Punkten angreifen, man kann aber auch annehmen, daß die

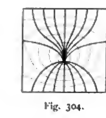
[1] W. Spring, Congrès international de Physique, Paris 1900, I, 429.
[2] W. Spring, Sur l'élasticité parfaite des corps solides, Bull. Acad. Belg. (3) VI, 1883.
[3] Poisson, Mém. de l'Ac. de Paris, 8, 357, 1828.
[4] Voigt, Abh. d. Gött. Akad. 34, 1, 1887.
[5] Warburg, Lehrb. d. Experimentalphysik, 7. Aufl. Tübingen, Mohr, 1903, S. 88.
[6] W. Voigt, Kompendium der theoretischen Physik, Leipzig, Leipzig, Veit & Co. Bd. I, 1895, S. 330.

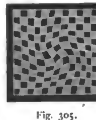
abstoßende Kraft auf Wirkung von Trägheitskräften beruht, welche (wie z. B. die Zentrifugalkraft) sich von ersteren dadurch unterscheiden, daß sie nur einen Angriffspunkt besitzen und außerdem eine bestimmte Richtung im Raum, worauf z. B. das Beharrungsvermögen eines Kreisels beruht[1]. Der Umstand, daß bei Kompression eines Gases die aufgewandte mechanische Arbeit vollständig in Wärme übergeht, und die anderen Gründe, welche die kinetische Gastheorie als berechtigt erscheinen lassen, nötigen dazu, die erste Annahme zu verwerfen und auch im Falle der festen Körper die abstoßenden Wirkungen auf Trägheitskräfte zurückzuführen[2].

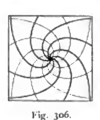
Solange also nicht bewiesen ist, daß diese Auffassung unzulässig ist, und keine Möglichkeit einer anderen Deutung vorliegt, scheint es mir unzweckmäßig zu sein, sich auf den Standpunkt des reinen Mathematikers zu stellen, welcher die offenkundige Verschiedenheit beider Kräfte ignoriert.

Im Gegensatz zur Volumenelastizität nennt man die Verschiebungselastizität auch »Gestaltselastizität«, was nicht minder unzweckmäßig ist, da man im gewöhnlichen Leben unter Gestalt eines Körpers stets seine äußere Form versteht, nicht die unsichtbare innere Struktur, elastische Verschiebungen aber recht wohl, wenigstens theoretisch, wie z. B. bei der in Figg. 305 u. 306 angedeuteten Verdrillung eines in elastischer Materie (Gallerte) befindlichen und an dieser haftenden Zylinders (etwa infolge innerer Kräfte oder magnetischer Einflüsse von außen),


Fig. 303.


Fig. 304.


Fig. 305.


Fig. 306.

ferner die in den Figg. 303 u. 304 angedeutete Verschiebung eines Punktes (oder wirbelartige Bewegung) die innere Struktur elastisch verändern können ohne gleichzeitige Änderung der äußeren Gestalt, was im Prinzip auch schon bei der einfachen Torsion eines Drahtes zutrifft.

Allerdings ist praktisch der Vorgang nicht ganz so einfach, wie ihn die Figuren darstellen. Man kann z. B. bei dem Versuche Fig. 303 die Marineleimschicht aus radialen Fasern zusammengesetzt denken, welche sich bei Drehung des Zylinders wie gespannte Fäden auf diesen aufwickeln, dabei gegenseitig einen Druck (senkrecht zur Zugrichtung) aufeinander ausüben und sich zusammenpressen. Diese Druckwirkung macht sich bei Ausführung des Versuches sogar in sehr auffälliger Weise geltend, indem der Marineleim an dem Zylinder alsbald hinaufzusteigen beginnt. Die Platte wird in der Nähe des Zylinders immer dicker, am Rande immer dünner, bis schließlich der Hauptteil der Masse sich auf den Zylinder aufgewickelt hat, und außen nur noch eine dünne Haut bleibt, welche keinen Widerstand mehr leisten kann und durchreißt.

5. Homogenität.

Pflanzliche oder tierische Zellgewebe oder Körper mit Wabenstruktur (wie solche Bütschli beim Protoplasma annimmt und Quincke bei Kristallen), Seifenschaum[3] und dergl. zeigen in ihrem Verhalten viel Ähnlichkeit mit elastischen Körpern, ja sie gestatten sogar sehr weitgehende Deformation, welche nach Aufhören des Zwanges wieder vollkommen rückgängig wird. Man hat vielfach die Frage aufgeworfen, welches der Aggregatzustand solcher Körper (z. B. von Protoplasma) sei. Im allgemeinen läßt sich diese Frage überhaupt nicht beantworten, da die betreffenden Körper Unstetigkeitsflächen im Inneren enthalten, also überhaupt nicht als einheitliche Körper betrachtet werden können. Von dem Aggregatzustand eines zusammengesetzten Körpers zu sprechen, z. B. von dem eines mit nassem Sand gefüllten Kautschukbeutels, auf dessen eigentümliches Verhalten bei Deformation Reynolds aufmerksam gemacht hat, ist aber, wie ohne weiteres einleuchtet, unmöglich.

Rhumbler[4] erklärt als flüssig jede Substanz, die (zunächst unter der Voraussetzung, daß sie eine »einheitliche«

[1] An späterer Stelle wird dies noch eingehender dargelegt.

[2] Die Stoßkraft einer gegen eine Wand geschleuderten Kugel ist ebenfalls eine Trägheitskraft. Sie setzt natürlich die Existenz einer wahren Kraft, der beim Zusammenstoß auftretenden elastischen Spannung voraus. Am anderen Angriffspunkt der letzteren wirkt die Trägheit de Wand. Die »Reaktion« beim Ausfluß eines Gases oder einer Flüssigkeit entspricht ebenso einer Wirkung der Elastizität der Gefäßwände.

[3] Siehe auch J. v. Zawidski, Über Saponinschaum. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 612. 1903.

[4] Rhumbler, Zeitschr. f. allg. Physiologie, 1, 279. 1902.

ist, also kein »Gemenge« im Sinne der Physik darstellt) a) ohne »innere« Elastizität von meßbarer Größe und b) ohne merkbare Kompressibilität (bei gewöhnlichen Drucken), c) den Kapillaritätsgesetzen unterworfen ist.

In der Einleitung zu meiner Molekularphysik ist deshalb vor allem die Frage behandelt, wann ein vorliegender Stoff als ein Körper (nach Gibbs als eine Phase) zu betrachten ist. Bei kolloidalen Lösungen, Gallerten und Mischkristallen ergeben sich hierbei Schwierigkeiten. Man kann sagen, daß solche Gemenge in ihrem Verhalten einheitlichen Körpern um so ähnlicher werden, je kleiner die Dimensionen der gemengten Teilchen sind, wie dies auch sein muß, wenn unsere Vorstellungen von der Molekularkonstitution der Körper zutreffend sind. Im Sinne dieser Theorie ist jeder Körper inhomogen, ja wir können einen Teil der Moleküle als Flüssigkeitsmoleküle (wandernde Moleküle), einen anderen Teil als feste (festverbundene) Moleküle auffassen, so daß es nicht gerade ohne Sinn wäre zu sagen z. B., der Körper sei zur Hälfte flüssig, zur Hälfte fest.

Voigt[1] z. B. unterscheidet, ebenfalls von den Vorstellungen der Molekulartheorie ausgehend, »vollständig elastisch flüssige« und »vollkommen elastisch feste Körper«, sowie »Körper von unvollkommener Festheit«. Er sagt: »Es könnte somit ein und derselbe Körper sowohl als fester, wie als flüssiger bezeichnet werden. Bezeichnen u, v, w die relativen Verschiebungen eines Moleküls (a) gegen ein Molekül (o), x, y, z die relativen Koordinaten von a gegen o, und $x_x\, x_y \ldots$ die Deformationsgrößen, ferner:

$$x_x + y_y + z_z = \vartheta$$

die räumliche Dilatation, so gilt die Gleichung:

$$u' = \beta\left(x_x\, x' + \frac{1}{2}\, x_y\, y' + \frac{1}{2}\, x_z\, z'\right) + \frac{1}{3}(1 - \beta)\,\vartheta\, x',$$

$$v' = \beta\left(\frac{1}{2}\, y_x\, x' + y_y\, y' + \frac{1}{2}\, y_z\, z'\right) + \frac{1}{3}(1 - \beta)\,\vartheta\, y',$$

$$w' = \beta\left(\frac{1}{2}\, z_x\, x' + \frac{1}{2}\, z_y\, y' + z_z\, z'\right) + \frac{1}{3}(1 - \beta)\,\vartheta\, z',$$

$$0 < \beta < 1,$$

und ein solcher Körper wäre als im Verhältnis β fest und im Verhältnis $1 - \beta$ flüssig zu bezeichnen. Die für die Festheit charakteristische Zahl β findet sich dabei zu:

$$\beta = \frac{5\,(c - c_1)}{2\,(c + 2\,c_1)},$$

worin c und c_1 die beiden Elastizitätskonstanten bezeichnen[2].

Werte außerhalb des Bereiches $1 < c / c_1 < 3$ sind durch teilweise Flüssigkeit der Substanz nicht erhältlich, was vollkommen einleuchtet. Die durch Wasser aufgeweichten Gelatinen und Leime geben sehr nahezu $c = c_1$, also den Grad der Festheit nahe gleich Null, was gleichfalls durchaus begreiflich ist.«

Recht gut würde sich nach dieser Auffassung von Voigt z. B. die elastische Nachwirkung verstehen lassen. Ein fester Körper wäre ja im allgemeinen immer aufzufassen als ein schwammiges Gerüst von festen Molekülen (d. h. solchen, welche ihre Stelle im Inneren der Masse nicht verändern können), erfüllt von flüssigen Molekülen, welche sich frei in den Poren des Schwammes bewegen können. Die Auffassung würde auch entsprechen van t'Hoffs Ansicht von der Möglichkeit der Bildung fester Lösungen, welche Diffusion fremder Moleküle zwischen den Molekülen eines festen Körpers zur Voraussetzung hat; indes zeigt gerade die Bezeichnung »feste« Lösungen, daß man ein solches Aggregat von festen und beweglichen Molekülen so lange als festen Körper bezeichnen muß, so lange es noch feste Moleküle enthält, ebenso wie man z. B. Leimgallerte so lange als fest bezeichnen wird, als sie noch ihre Form, wenn auch nur kleinsten Kräften gegenüber zu bewahren vermag, als flüssig aber sofort, sobald sie unter allen Umständen zerfließt.

Meines Erachtens leidet Voigts Definition auch daran, daß die Materie von vornherein als Molekularaggregat betrachtet wird, während die Bezeichnungen »fest« und »flüssig« auf Aggregate im allgemeinen überhaupt nicht anwendbar sind, sondern nur auf Stoffe ohne erkennbare Struktur, die als kontinuierlich angesehen werden können: sodann aber auch daran, daß Verschiebungs- und Volumenelastizität als Wirkungen derselben Kräfte betrachtet werden, wogegen sich, wie schon erwähnt, Bedenken geltend machen lassen.

---

[1] W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. 195. 1901.

[2] Siehe Voigt, Elementare Mechanik. Leipzig 1889, S. 422. Für Flüssigkeiten ist c der Kompressionswiderstand und gleich c_1.

Leonhardt[1]) schlägt vor, die Aggregatzustande nach dem Verhältnis zwischen Kohäsion und Gravitation der Moleküle zu beurteilen. Auch dieser Vorschlag setzt also diskontinuierliche Beschaffenheit der Materie voraus und ist deshalb im Prinzip verfehlt. Erst dann, wenn es sich ergeben sollte, daß unmöglich die Materie als kontinuierlich betrachtet werden kann, d. h. wenn nicht nur die Molekularhypothese bewiesen wäre, sondern wenn außerdem feststände, daß wir nicht einmal sagen dürfen, die Materie verhält sich bei elastischen Deformationen so, »als ob« sie kontinuierlich wäre, könnten Definitionen des Aggregatzustandes auf die Molekularkonstitution der Stoffe gegründet werden.

6. Kohäsion.

Sehr häufig, sogar bis in die neueste Zeit, wurden Flüssigkeiten als Körper betrachtet, denen keine oder keine nennenswerte Kohäsion zukommt. Als Experiment zur Bestimmung der minimalen Kohäsion der Flüssigkeiten findet sich in älteren Lehrbüchern ein Versuch beschrieben, bei welchem mittels einer Wage gemessen wird, welche Kraft zum Abreißen einer die Oberfläche einer Flüssigkeit berührenden ebenen Scheibe erforderlich ist. Durch einen solchen Versuch kann indes höchstens ein Maß für die Oberflächenspannung gewonnen werden. Die wahre Kohäsion der Flüssigkeiten ist viel größer, als sie dieser Versuch ergibt.

Schon Frankenheim[2] macht hierauf aufmerksam mit folgenden Worten: »Es ist bekannt, daß sich Quecksilber in (Barometer-) Röhren mehrere Fuß hoch über seinem Spiegel erhalten kann, und Berthelot[3] hat Säulen flüssiger Körper sogar einer Dehnung von 150 Atmosphären[4] unterworfen, ohne sie zu zerreißen ... Der Unterschied der festen und flüssigen Körper beruht also nicht auf der Größe der bei der Annäherung oder Entfernung und bei der Trennung nötigen Molekularkräfte, d. h. auf den in der Richtungslinie der Verbindung der Teile wirkenden Kräfte, sondern ausschließlich auf dem Widerstande, welcher bei einer Verschiebung und Drehung der Teile perpendikulär auf jene Linie eintritt«[5].

Augenscheinlich ist das richtige Maß der Kohäsion der negative allseitige Druck, dem der Körper unterworfen werden kann, ohne zu zerreißen[6]. Die gewöhnlichen Methoden der Festigkeitsbestimmung können diese Größe nicht ergeben, da dabei der Zug nicht nach allen, sondern nur nach einer Richtung wirkt[7].

Wollte man z. B. die Kohäsion von Marineleim bestimmen, so hätte man denselben absolut luft- und gasfrei in das Vakuum eines Barometers zu bringen und zu untersuchen, wieviel Meter Quecksilbersäule man anhängen, d. h. welchen negativen Druck derselbe zu ertragen vermag, ohne durchzureißen[8].

Die so bestimmte Kohäsion ist wesentlich verschieden von der Zugfestigkeit. Wollte man letztere bestimmen, so müßte im Gegenteil der Luft Gelegenheit geboten werden, allenthalben (etwa durch Poren in der den Marineleim umschließenden Wandung) einzudringen, so daß der seitlichen Kontraktion kein Hindernis entgegensteht. Die Beziehung zwischen der so bestimmten Zugfestigkeit und der Kohäsion ergibt sich durch Betrachtung der im Inneren des Körpers herrschenden elastischen Spannungen. Bekanntlich gibt in jedem Punkte eines einem Zwange ausgesetzten Körpers das sogenannte Druckellipsoid[9] die Größe der Drucke nach den verschiedenen Richtungen, welche auf Flächen wirken, die durch die Tangentialebenen der sogenannten »Hilfsfläche« bestimmt sind. Die Drucke können positiv oder negativ (Zug) sein und stehen im allgemeinen schief zu den zugehörigen Flächen, d. h. zerfallen in eine normale Komponente, welche der Kohäsion entgegenwirkt, und eine tangentiale, welche das Gleiten bewirkt. Bei Vergrößerung des Zwanges, nimmt die Geschwindigkeit des Gleitens zu, bis schließlich die normale Komponente die Kohasion überwindet, und an der betreffenden Stelle ein Sprung auftritt, welcher sich dann infolge der durch ihn veränderten Verteilung der Kräfte rasch ausbreitet, so daß der Körper zerreißt oder zerspringt.

In einem gebogenen Stabe z. B. verlaufen die Spannungen so, wie Fig. 307 zeigt. Die stärkste Spannung ist in der Mitte der konvexen Seite vorhanden. Wird die Biegung nun rasch immer mehr vergrößert, so tritt schließlich ein Punkt ein, über welchen die Spannung nicht mehr steigen kann, eine Grenze, bei deren Überschreitung der

[1] Leonhardt, Beibl. 23, 956, 1899.

[2] Frankenheim, Journal für prakt. Chemie. 54, 433, 1851.

[3] Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 30, 232, 1850.

[4] Nach E. Wiedemann (Wied. Ann. 17, 987, 1882) 55 Atm.

[5] Über neuere Versuche in dieser Richtung siehe Hullet, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 353, 1902.

[6] Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik, 1, 243, 1888.

[7] Da an der Oberfläche der Körper die Oberflächenspannung wirkt, mit welcher sich ein nach innen gerichteter Druck, der sogenannte Binnendruck, kombiniert, steht vermutlich die Kohäsion zu letzterem in Beziehung, ohne damit identisch zu sein, da der Binnendruck ausreichend sein muß, nicht nur dem äußeren Zuge, sondern auch der (dem osmotischen Druck entsprechenden) Expansivkraft der auf kleinen Raum zusammengedrängten Moleküle das Gleichgewicht zu halten.

[8] Bei der Plastizität dieses Körpers kann hierbei gleichmäßige Verteilung des Druckes vorausgesetzt werden.

[9] Siehe Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. I, 231, 1891.

Körper zerbricht. Der Riß muß da auftreten, wo die äußerste Zugspannung zuerst erreicht wird, also in der Mitte der konvexen Seite, vorausgesetzt, daß das Material hinreichend gleichförmig ist. Die Zugspannung pro Flächeneinheit, welche in der äußersten Schicht der konvexen Seite, da wo der Riß erfolgt, kurz vor dem Auftreten desselben vorhanden ist, ist also, gemäß obiger Definition (S. 98), die Plastizitätsgrenze oder Kohäsion.

Ist nun so eine Trennung der Teilchen der obersten Schicht eingetreten, so wurde dadurch auch momentan der Verlauf der Spannungslinien verändert, welche jetzt etwa so liegen, wie Figg. 308 und 309 zeigen, d. h. die Stelle nächst dem Ende des Sprunges hat nun die höchste Spannung, und zwar ist diese noch größer als die Spannung, welche den Riß einleitete. Der Sprung wird sich rasch weiter fortpflanzen, wodurch aber am Ende, wie Fig. 309 zeigt, die Spannung noch mehr vergrößert wird, so daß die Geschwindigkeit, mit der der Riß fortschreitet, immer größer werden muß, bis sich der Sprung quer durch den ganzen Stab fortgepflanzt hat. Ähnlich verhält es sich beim Ziehen eines Stabes. Derselbe verlängert sich und zieht sich gleichzeitig in der Quere zusammen, aber nicht gleichmäßig, sondern so, daß in der Mitte der Querschnitt am kleinsten, die Deformation am größten wird. Übersteigt die Kraft die zulässige Grenze, so wird (falls das Material homogen ist) längs der Peripherie dieses Querschnittes, wenn derselbe kreisförmig ist, oder an den Enden der großen Ellipsenachse, falls derselbe elliptisch wäre, Trennung der Teilchen eintreten und sich, wie oben, rasch querdurch fortpflanzen, bis der Riß vollendet ist.

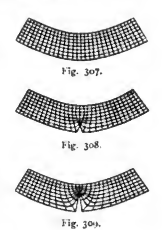


Fig. 307.

Fig. 308.

Fig. 309.

Dasselbe, was für die Zugfestigkeit gilt, läßt sich auch für die Druckfestigkeit sagen, d. h. sie bildet ebenfalls kein richtiges Maß für die Kohäsion des Körpers. Würde man z. B. den oben erwähnten Marineleimzylinder, statt einen Zug in der Längsrichtung auf ihn auszuüben, seitlich (etwa durch Luftdruck) zusammenpressen, so würde dieser seitliche Druck eine Längsspannung hervorrufen, welche, falls sie genügend hohen Wert erreichen würde, ein Durchreißen des Zylinders bewirken könnte. Versuche dieser Art sind z. B. ausgeführt worden von E. H. Weber und W. Weber[1], sie schreiben darüber:

»Auf eine Glasröhre von 24,2 Pariser Linien Umfang wurde ein Eisendraht von 0,1455 Pariser Linien Dicke mit einer Spannung von 4150 g aufgewunden. Nachdem wir den Draht zweimal übereinander aufgewickelt hatten, und nun die Röhre mit einer dritten Windung umgaben, so erschlaffte plötzlich der aufgewundene Draht, und eine genaue Untersuchung zeigte, daß die schraubenförmigen Drahtwindungen durch den ungeheueren Druck, den sie auf die Glasröhre ausgeübt hatten, ein Stück der Glasröhre in dünne Scheiben oder Ringe, welche gleichfalls Fragmente von Schraubenwindungen und gerade so breit waren, als der Draht dick war, gespalten hatten; mehrere hatten sich so groß erhalten, daß die Stücke eine ganze Schraubenwindung bildeten. Einige Stücke stellten auch dickere Ringe dar, bei denen es zuweilen gelang, die Spaltung in kleinere schraubenförmige Stücke durch eine kleine Nachhilfe zu vollenden.

Auf einen Glasstab von $16^3/_4$ Pariser Linien Umfang zehnmal mit 4250 g Spannung aufgewickelt, brachte der Draht nur feine Riefen auf der Oberfläche hervor, wie Ritzen durch eine Diamantspitze erzeugt.

Wurde ein Glasstab von 12,9 Linien Umfassung mit Draht von 6250 g Spannung bewickelt, so zersprang derselbe bereits bei Herstellung der siebenten Lage, und im Augenblicke des Zerspaltens sah man einige gläserne Kreisscheiben zu Boden fallen. Die Oberfläche des Stabes war da, wo sie nur von sechs Windungen bedeckt war, dennoch allenthalben gespalten, und die Sprünge setzten sich bis etwa zu $^1/_4$ der Dicke des Stabes ins Innere fort.«

Ähnliche Beobachtungen machte Tait (1881). Glasröhren wurden an beiden Seiten zugeschmolzen, nachdem etwas Schrot eingebracht worden war, so daß sie im Wasser untersanken, und alsdann in einen Kompressionsapparat eingebracht. Bei genügend gesteigertem Druck wurden die Glaswände in ein sehr feines Pulver zerdrückt, welches dem Wasser ein milchiges Aussehen gab. Nur die Enden blieben erhalten. Wurde das Glasrohr in ein offenes Messingrohr oder einen Flintenlauf eingeschoben, so wurden auch diese zerdrückt, resp. zerbrochen, offenbar infolge des heftigen Stoßes, welchen das in das zertrümmerte Glasrohr eindringende Wasser verursachte.

Auch Voigt[2] beschreibt ähnliche Versuche, bei welchen Prismen aus Steinsalz oder Stearin sowohl in gewöhnlicher Weise auf ihre Zugfestigkeit geprüft wurden, wie auch unter gleichzeitiger Einwirkung eines allseitigen Druckes, welcher durch komprimierte Kohlensäure hervorgebracht wurde. Er schreibt hierüber:

»Nach vergeblichen Versuchen, Glassorten von ähnlich geringer Festigkeit zu erhalten, entschloß ich mich, die ersten Beobachtungen mit prismatischen Steinsalzpräparaten vorzunehmen, die, wenn mit ihren Prismenkanten parallel

[1] E. H. und W. Weber, Pogg. Ann. 26, 1, 1830.
[2] Voigt, Drud. Ann. 4, 574, 1901.

zu den Kristallachsen orientiert, sich elastisch wie isotrope Körper verhielten. Später sind die Versuche mit einem künstlichen ‚dichten Gestein‘, einer durch sehr vorsichtiges Zusammenschmelzen von Stearin und Palmitinsäure erhaltenen überaus dichten und feinkörnigen Mischung wiederholt worden. Letzterer Körper bot den Vorteil bequemer Bearbeitung auf der Drehbank und daneben so geringer Festigkeit, daß er in dem Rezipienten bei ca. 42 Atmosphären Außendruck bereits zerrissen wurde, bevor noch die angewandte äußere longitudinale Spannung den Gasdruck überwunden hatte, d. h. also bei Einwirkung eines größeren Druckes auf die Mantel-, eines kleineren auf die Grundflächen.

Die beiden Beobachtungsreihen ergaben, mit einem für Festigkeitsbestimmungen recht erheblichen Grad der Sicherheit, das wohl kaum zu erwartende Resultat, daß bei den Versuchen unter niedrigem und unter hohem Gasdruck das Zerreißen bei demselben Überschuß der longitudinalen über die transversale innere Spannung des Präparates eintritt. Die Trennungsflächen waren saubere, merklich ebene Querschnitte der Präparate, bei dem Steinsalz hochglänzende Spaltungsflächen.«

Außer Schub-, Zug- und Druckfestigkeit werden von den Technikern noch andere Arten Festigkeit unterschieden, z. B. Biegungsfestigkeit, Torsionsfestigkeit usw. In allen Fällen gilt das Gleiche, sie geben direkt kein richtiges Maß der Kohäsion, wohl aber könnte man ein solches daraus ableiten, wenn man die Kräfteverteilung im Inneren des Körpers genau analysieren und daraus die an der Stelle, wo der Bruch beginnt, zur Bruchfläche normale Kraft ableiten würde[1].

Nach Grübler[2] wird zur Messung der Kohäsion, zweckmäßiger als die Dehnung eines Stabes, die Ausdehnung eines Hohlkörpers (Hohlzylinder, Hohlkugel) benutzt, welche durch Einpumpen von Wasser mittels einer Druckpumpe bewirkt wird. Dabei zeigt sich, speziell im Falle von Glasröhren, daß die Dicke des Glases keineswegs von dem erwarteten Einfluß ist. Auch nach den Untersuchungen von Galitzine[3] werden die Werte des Druckes, den ein

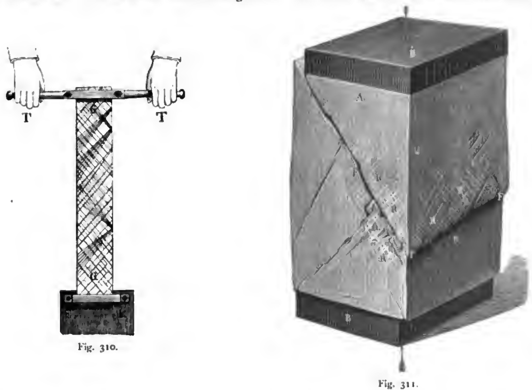


Fig. 310.

Fig. 311.

Glasrohr auszuhalten vermag, desto schwankender, je dicker die Wände. Ferner ergibt sich theoretisch, daß von einer gewissen Grenze an weitere Verstärkung der Wanddicke keinen Einfluß mehr hat, z. B. für unendlich große Dicke wäre der Maximaldruck höchstens 623 Atmosphären, während für Röhren von ähnlicher Stärke etwa 80 bis 100 Atm. erforderlich sind.

[1] O. Lehmann, Molekularphysik, I, 57 u. 76, 1888 und Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, I, 284, 1895.
[2] Grübler, Phys. Zeitschr. 4, 78, 1902.
[3] Fürst Galitzine, Bull. Ac. Petersburg, 5, 16. Jan. 1902.

Eine Reihe interessanter Versuche über den Verlauf von Sprüngen in verschiedenartig deformierten Körpern beschreibt Daubrée[1]. So zeigt Fig. 310 die sich rechtwinklig kreuzenden, symmetrisch verlaufenden Sprünge in einem Streifen Spiegelglas GG, welcher in den Backen EE fest eingeklemmt, dagegen am anderen Ende mittels des Schlüssels TT tordiert wurde. Um das Fortschleudern der Bruchstücke zu verhindern, war dabei der Glasstreifen mit Papier beleimt.

Fig. 311 zeigt das System von Sprüngen RR und Rissen FF, welches sich in einem Block von Formwachs (Gips, Wachs und Harz) bildete, als derselbe zwischen zwei Platten BB in einer hydraulischen Presse stark gepreßt wurde.

Überschreitet die Spannung beim Durchstanzen (Fig. 300) die Elastizitätsgrenze, so wird an den betreffenden Stellen zunächst senkrecht zu den Spannungslinien Gleiten eintreten. Die Masse zwischen den Stempeln beginnt seitlich auszuweichen und fließt gewissermaßen in die umgebenden Teile der Platte hinein. Steigt endlich der Druck so hoch, daß auch die Plastizitätsgrenze überschritten wird, so treten Sprünge in der Nähe der Endflächen ein, die sich aber nicht begegnen. In dem Maße, wie der Druck wächst, verlassen die Sprünge ihre ursprüngliche Richtung und treffen schließlich doch zusammen. Infolge davon ist das so herausgeschnittene Stück nicht von einer Zylinderfläche begrenzt, sondern von einer anderen Rotationsfläche, die an den Enden in die erwähnten Kegelflächen ausläuft. Durch Stanzen sind also bei Substanzen, die merkliche Elastizität zeigen, und wenn das Heruntergehen des Oberstempels nicht sehr langsam erfolgt (so daß die Elastizitätsgrenze nur wenig überschritten wird), keine schönen zylindrischen Löcher zu erhalten, weshalb man dieses Verfahren in der Technik nur da anwendet, wo die Beschaffenheit der Löcher ohne Belang ist.

Ähnliches gilt von dem Abscheren (Fig. 299). Auch hier entstehen beim raschen Zusammenrücken der Scherblätter Sprünge nach außen, die sich nicht treffen und bewirken, daß die Schnittfläche uneben wird. Auch das Abscheren findet deshalb in der Technik nur bei rohen Arbeiten oder beim Zerschneiden sehr dünner Bleche usw. Anwendung. Dadurch, daß man die Schneiden der Stempel oder Scherblätter nicht gerade rechtwinklig gestaltet, wie bei den obigen Figuren, läßt sich allerdings ein etwas besserer Erfolg erzielen.

Kristallinische Körper zeigen ebenso wie für Elastizität und Elastizitätsgrenze auch in bezug auf die Kohäsion nach verschiedenen Richtungen verschiedenes Verhalten, was am einfachsten an einem kugelförmig geschliffenen Kristall beobachtet werden könnte.

Wird ein kugelförmiger Körper zwischen zwei Platten gepreßt, so treten die stärksten Spannungen an den Kontaktstellen auf, die Sprünge werden also von da ihren Ausgang nehmen und symmetrisch verlaufen, wenn der Körper isotrop ist. Ist der Körper aber ein Kristall, so ist die Plastizitätsgrenze für verschiedene Richtungen verschieden, so daß sie wohl für eine Richtung, in welcher relativ geringe Spannung herrscht, eher erreicht werden kann, als für die Richtung maximaler Spannung, und da immer am Ende des Risses die stärksten Spannungen auftreten, wird sich dieser in gleicher Richtung, d. h. in gleicher Ebene immer weiter ausbreiten, solange im übrigen die Spannungsverhältnisse günstig sind. Bei Pressung einer Kristallkugel kann also der in Fig. 312 illustrierte Fall eintreten, daß von den beiden Kontaktpunkten Sprünge in schiefer Richtung ausgehen, und sich Kugelsegmente abtrennen, die von einer fast ebenen Fläche begrenzt sind.

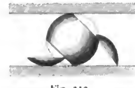


Fig. 312.

Gibt man der Kugel eine andere Stellung zwischen den Platten, so werden die Spaltungsebenen dennoch dieselbe Richtung im Kristall behalten, die Sprünge werden also unter mehr oder minder beträchtlichem Winkel von den Kontaktstellen ausgehen. Fallen die Spaltungsrichtungen gerade mit einer der Richtungen stärkster Spannung (die im allgemeinen eine Kegelfläche um die Druckachse bilden) zusammen, so wird die Spaltungsebene eine wirklich vollkommene Ebene, andernfalls verläuft dagegen der Sprung in der Nähe des Kontaktpunktes nicht genau in dieser Ebene, sondern nähert sich derselben erst beim Fortschreiten, erreicht sie allerdings sehr bald.

Besonders günstig ist der Fall, wenn auf eine senkrecht zu einer Spaltungsebene geschnittene Kristallplatte in der Richtung der Spaltbarkeit eine Schneide (z. B. ein Meißel) aufgesetzt und angepreßt wird. Hier fällt nicht nur die Richtung stärkster Spannung in die Ebene der Spaltbarkeit, sondern auch die durch das Eindringen des Meißels in immer höherem Grade hervorgerufene neue Spannung wirkt stets in gleichem Sinne begünstigend. Es ist bekannt, daß man bei vielen Kristallen, wie Steinsalz, Kalkspat, Gips, Glimmer usw. auf solche Weise sehr ebene Tafeln abspalten kann.

Reusch (1867) bemerkt bezüglich der Herstellung guter Spaltungsflächen bei Steinsalz:

»Als Hauptregel gilt, daß man das Spalten nie auf harter Unterlage, sondern womöglich in freier Hand vor-

[1] Daubrée, Experimentalgeologie, Deutsche Ausgabe, p. 221 u. ff.

nehmen soll. Mit einer Laubsäge wird, einer Würfelkante parallel, ein etwa millimetertiefer Strich eingesägt, an den Kanten etwas tiefer, und nun der breite und scharfe Meißel mit Daumen und Zeigefinger in den Strich gedrückt, während die übrigen Finger derselben Hand den Kristall halten oder gegen den Leib andrücken; ein kurzer Schlag auf den Meißel gibt dann, gewöhnlich ohne Zertrümmerung, die schönsten Brüche. Ohne viel Sorgfalt erhält man so Säulchen von 70 mm Länge bei einer Dicke von nur 5—6 mm.« . . .

»An Stücken mit natürlich gekrümmten Flächen erhält man durch weiteres Schlagen auch gekrümmte Säulen . . . Die zylindrisch gekrümmten Säulenflächen haben dann die Streifung senkrecht zur Säulenachse, während die mehr ebenen Seitenflächen die dodekaedrische Streifung zeigen.«

Wir sind bei dieser Betrachtung ausgegangen von einer Verschiedenheit der Kohäsion in verschiedenen Richtungen. Später ergab sich die Existenz von Spaltungsebenen, obschon doch eine Richtung noch nicht die Lage einer Ebene bestimmt. Es ist leicht zu sehen, daß die Spaltung stets nur in einer Ebene erfolgen kann, selbst wenn der Sprung durch Aufpressen einer Spitze erzeugt wurde. In einer einzigen Linie kann kein Sprung entstehen, es liegt im Begriffe der Trennung eines Körpers, daß sie in einer Fläche stattfinde. Diese Fläche könnte nun, da sie sich überall den Richtungen minimaler Grenzspannung anschließen muß, nur eine Zylinderfläche sein. Da nun aber in einem Kristall, abgesehen von hemimorphen, rechts und links stets gleich sind, muß die Krümmung des Zylinders = 0 sein, d. h. derselbe muß sich auf eine Ebene reduzieren.

Eine sehr intensive lokale Deformation eines Körpers findet statt, wenn eine harte Spitze (konisch zugeschliffener Diamant, gehärtete Stahlspitze, sogenannte Körner der Metallarbeiter) auf den Körper aufgesetzt und mittels eines kleinen Hammers ein kurzer Schlag auf den Griff derselben geführt wird. In den meisten Fällen gelingt es so, Sprünge zu erzeugen, welche sich nur in geringe Entfernung von dem getroffenen Punkte fortpflanzen, und falls der Körper ein Kristall ist, gesetzmäßige, seinen Symmetrieverhältnissen entsprechende Richtungen verfolgen. Es entstehen die von Reusch entdeckten Schlagfiguren, die in der Mineralogie bereits eine nicht unerhebliche Bedeutung gewonnen haben.

7. Sprödigkeit.

Was sowohl Reusch wie Tyndall abgehalten hat, die Bewegung der Gletscher auf eine Plastizität des Eises zurückzuführen, war, abgesehen von der damals herrschenden Ansicht von der Unmöglichkeit plastischer Deformationen von Kristallen überhaupt, die außerordentliche Sprödigkeit des Eises, da man damals Sprödigkeit und Dehnbarkeit für diametral entgegengesetzte, miteinander unvereinbare Eigenschaften eines Körpers hielt.

In der Tat zeigen die meisten der gewöhnlich als Beispiele angeführten Kristalle, wie Bergkristall, Feldspat, Glimmer, Turmalin, Diamant, Alaun, Kupfervitriol usw. anscheinend nicht eine Spur von Plastizität. Wird ein würfelförmig zugeschliffener Bergkristall steigenden Drucken ausgesetzt, so wird er nach neueren Versuchen von Rinne[1] bei einem Druck von 15364 kg pro qcm plötzlich explosionsartig (unter Aufleuchten mit hellem grünem Licht) zertrümmert.

Ein Feldspatwürfel hält im Maximum einen Druck von 1730 kg aus. Bei Glimmer wurde eine maximale Zugfestigkeit von 43 kg pro qmm (d. h. von nahe gleicher Größe wie bei Stahl) gefunden.

Auch in der in viele Lehrbücher übergegangenen Definition der Härte von H. Hertz[2] kommt dieses Verhalten zum Ausdruck. Hertz schreibt:

»Die Härte eines Körpers wird gemessen durch den Normaldruck auf die Flächeneinheit, welcher im Mittelpunkte einer kreisförmigen Druckfläche herrschen muß, damit in einem Punkte des Körpers die Spannungen eben die Elastizitätsgrenze erreichen. . . . Im Glase und allen ähnlichen Körpern besteht die erste Überschreitung der Elastizitätsgrenze in einem kreisförmigen Sprunge, der in der Oberfläche am Rande der Druckellipse entsteht und sich bei wachsendem Drucke nach außen kegelförmig ins Innere verbreitet. Wächst der Druck weiter, so umschließt diesen Sprung ein zweiter, der sich gleichfalls ins Innere fortsetzt, dann diesen ein dritter u. s. f. Natürlich wird die Erscheinung immer unregelmäßiger.«

Bereits Maxwell[3] hatte aber klar den Unterschied zwischen Elastizitäts- und Plastizitätsgrenze erkannt. Er schreibt: »Läßt man den Zwang so lange wachsen, bis der Körper bricht oder vollständig ausweicht, so nennt man den Endwert des Zwanges die Festigkeit des Körpers für diese Art Zwang[4]. Tritt das Zerbrechen des Körpers ein, bevor eine dauernde Formveränderung zu beobachten ist, so nennt man den Körper brüchig.«

[1] F. Rinne, Centralbl. f. Mineral. 1902, S. 262. Beibl. **26**, 1857, 1902.

[2] H. Hertz, Schriften vermischten Inhalts, Leipzig 1895, S. 193.

[3] Maxwell, Theorie der Wärme, deutsch, Breslau 1877, 288.

[4] Coromilas hat (1877) bei Steinsalz die Schubkraft längs der Dodekaederfläche bestimmt, welche nötig ist, um das Auftreten eines Sprunges (Gleitbruch nach Reusch) eben noch hervorzurufen, und hat dieselbe für 1 qmm Querschnitt zu 640 g gefunden.

In dem Buche Molekularphysik (I, 76, 1888) schrieb ich selbst:

Als Elastizitätsgrenze wurde diejenige Schubkraft[1] bezeichnet, bei deren Überschreitung ein Fließen des Körpers, sei es nur lokal an einzelnen Stellen, wo eben die Elastizitätsgrenze gerade erreicht wird, oder durch die Masse hindurch eintritt. Vergrößern wir die Schubkraft, wodurch, wie bemerkt, die Geschwindigkeit des Fließens vergrößert wird, so wird gleichzeitig auch die Normalkomponente vergrößert, und schließlich tritt auch für sie (falls sie Zugspannung ist) eine Grenze ein, die nicht überschritten werden darf, falls die Deformation eine plastische, d. h. lediglich auf einem Gleiten der Teilchen beruhende bleiben soll. Wird diese »Plastizitätsgrenze«, »Kohäsion« (maximaler Zug pro Flächeneinheit) überschritten, so tritt zunächst an dem betreffenden Punkte eine Trennung der beiden Teile, ein Riß ein, der sich gewöhnlich rasch durch die Masse fortsetzt.

Ein Körper kann also bei stetig wirkender, ziemlich beträchtlicher Kraft sehr große Deformationen erleiden, ohne daß der Zusammenhang der Teilchen gelöst wird; dagegen vermag schon ein äußerst kurz dauernder Schlag, falls die Kraft genügend groß war, einen durchgehenden Sprung oder Bruch hervorzurufen. Es gibt Harze, die sich sehr leicht wie Wachs mit den Fingern kneten lassen, aber beim raschen Schlagen mit einem Hammer zersplittern wie Glas[2].

Ein Klotz Marineleim zersplittert unter Hammerschlägen ganz wie Glas oder Harz, legt man aber den Klotz auf das obere Ende einer vertikalen Stange, so fließt er langsam an dieser herunter und verwandelt sich in eine Röhre. Abgesprungene Splitter, welche längere Zeit liegen bleiben, breiten sich aus wie eine zähe Flüssigkeit. Dieses Beispiel zeigt sehr drastisch, daß Plastizität und Sprödigkeit sich durchaus nicht, wie man früher annahm, gegenseitig ausschließen.

Die Plastizität beruht, wie man sieht, auf niedriger Elastizitätsgrenze (geringem Widerstand gegen das Gleiten der Moleküle), die Sprödigkeit auf niedriger Plastizitätsgrenze (geringer Kohäsion oder Zugfestigkeit). Die Grenze der Plastizität kann weit abliegen von der Grenze der Elastizität, bei welcher das Fließen des Körpers beginnt. In diesem Falle heißt der Körper »dehnbar«. Wird die Plastizitätsgrenze schon bald nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze erreicht, so nennt man den Körper »spröde«.

Die Differenz zwischen den Gesamtspannungen bei der Plastizitäts- und Elastizitätsgrenze dürfte als Maß für die Dehnbarkeit der Substanz, der reziproke Wert derselben als Maß für die Sprödigkeit zu betrachten sein.

In auffälligem Maße zeigt sich der Einfluß der Geschwindigkeit der Deformation bei manchen biegsamen Kristallen. So kann z. B. ein nadelförmiger Kristall, der bei über 36° entstehenden rhombischen Modifikation des salpetersauren Ammoniaks bei langsamer Kraftwirkung sehr stark gebogen werden, ohne Risse zu erhalten. Erfolgt aber die Biegung rasch, so bricht er mit Leichtigkeit mit glänzender Bruchfläche durch, ähnlich wie ein Faden von Harz. (O. L., 1877.) Eisenstäbe können mit Hilfe langsam wirkender Pressen im kalten Zustande in die merkwürdigsten Formen gebogen werden, während rasche Deformation sofort Risse erzeugen würde.

Nach Hodgkinson[3] können selbst Gußeisen und Marmorplatten bleibend deformiert werden.

L. Weber[4] beobachtete an einer Marmorplatte von $1^1/_2$ m Länge, $^1/_2$ m Breite und 5 cm Dicke in 17 Jahren eine Durchbiegung von 21 mm.

W. Voigt[5], welcher Marmor auf seine Elastizität untersuchen wollte, mußte diese Versuche aufgeben, »da derselbe ganz enorme dauernde Deformationen schon bei sehr kleinen Belastungen erfährt«[6].

Besonders auffallend wird der Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit, wenn diese größer als die Schallgeschwindigkeit ist. Dann treten sehr hohe Spannungen auf (unter Umständen, unter welchen wir solche nicht zu erwarten gewohnt sind), weil die Kraft der inneren Reibung unzureichend ist, die Bewegung von dem sich loslösenden Stück auf die übrige Masse zu übertragen, ehe der Riß entsteht und dadurch die Übertragung überhaupt unmöglich wird. Mach (1885) schreibt:

»Wie bekannt, kann man durch eine Glasscheibe mit einem Kugelstutzen ein ziemlich scharf begrenztes rundes Loch durchschießen, welches die Größe der Kugel wenig übertrifft. Wir haben diesen Versuch gelegentlich wiederholt und bemerkt, daß die frei aufgehängte Scheibe hierbei kaum merklich bewegt wird. Die Scheibe wird hierbei

---

[1] Die Schubkraft wurde erhalten durch Zerlegung der auf die betreffende Fläche wirkenden Spannung in eine parallele und eine normal Komponente.

[2] Wüllner, Lehrbuch d. Experimentalphysik, Bd. I, 284, 1895; Witt, Prometheus, 1894, 623.

[3] Hodgkinson, Athenäum, 1853, 1163.

[4] L. Weber, Beibl. 21, 389, 1897.

[5] Voigt, Wied. Ann. 38, 586, 1889.

[6] P. Jeremejeff (St. Petersburg), Über die Struktur einiger Stücke von Gußstahl, künstlich hergestelltem Eisen- und natürlichem Bleiglanz. Siehe auch Zeitschr. f. Kryst. 30, 387, 1899. (Ref

nicht gesprengt, weil sie sich nicht durchbiegt. Denn bevor die Durchbiegung von der getroffenen Stelle aus sich mit der geringen Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer transversalen Schallwelle merklich ausgebreitet hat, ist die Scheibe bereits durchbrochen. Die von der Kugel geschlagenen Löcher sind stets trichterförmig gegen die von der Kugel zuerst getroffene Seite zu enger (Fig. 313), so daß sich hieraus die Flugrichtung der Kugel nachträglich mit voller Sicherheit bestimmen läßt. Genau dieselbe Eigentümlichkeit zeigen die durch Knallsilber oder durch den elektrischen Funken (Dvořák) in Glasscheiben geschlagenen Löcher. Man kann die Trichterform erklären, wenn man bedenkt, daß von der getroffenen Stelle aus eine longitudinale, sich ausbreitende Schallwelle von jedenfalls sehr hoher Fortpflanzungsgeschwindigkeit ausgeht, und daß die letzten Teile vermöge ihrer großen Exkursionsgeschwindigkeit abreißen können, wie die Teile am Ende einer kräftig tönenden Flüssigkeitssäule (Cagniard-Latour, Dvořák) als Tropfen fortfliegen.«


Fig. 313.

8. Allseitiger Druck.

Maßgebend für das Auftreten eines Bruches ist, wie gezeigt, nicht die Schubkraft, sondern die Zugkraft, d. h. die Kraft, welche senkrecht zur Bruchfläche wirkt.

Ob mit zunehmender Schubkraft ein Bruch eintritt, hängt, wie z. B. die beschriebenen Versuche von Wedding zeigen, wesentlich davon ab, welche Zugspannungen zu den scherenden Kräften hinzutreten, ja es kann durch Kompensation dieser Zugspannung durch äußere Kräfte bewirkt werden, daß das Eintreten eines Bruches verhindert wird, und die beiden gegeneinander verschobenen Teile des Körpers mit beliebiger Geschwindigkeit aneinander gleiten, ohne daß eine Aufhebung des Zusammenhangs eintritt.

Auf diesem Wege gelang es Daubrée[1] und Kick[2], spröde Materialien von geringer Härte, wie Kalkspat, Gips, Steinsalz usw. dadurch zu biegen und plastisch zu deformieren, daß sie mit Schellack in ein Kupfer- oder Eisenrohr eingeschmolzen und nach dem Erkalten mit diesem gebogen wurden. Nach der Biegung wurde das Eisenrohr mit Salpetersäure, der Schellack durch Alkohol entfernt und hierdurch die gebogenen Stücke der Materialien freigelegt. An Stelle von Schellack wurden auch Schwefel, Alaun und Stearin benutzt. Für Steinsalz genügte sogar flüssiges Öl bis 30 Atmosphären Druck. Durchsichtige Kristalle waren nach der Deformation noch durchscheinend und zeigten keinerlei Sprünge.

»Besonders erwähnt seien: Ein auf die Spitze gestellter Steinsalz-Spaltwürfel, welcher eine rhomboederähnliche Form annahm, eine Marmorkugel, welche in ein etwas unregelmäßig abgeplattetes Sphäroid verwandelt wurde, ein Marmorprisma (nahezu von Würfelform), welches von ca. 16 mm Höhe auf 10—11 mm Höhe niedergedrückt wurde« (vgl. Figg. 314 und 315).

Ein mit Stearin umgossener Steinsalzkristall (*s*) konnte auch, wie Fig. 316 zeigt, durch Eindrücken des konischen Stahlstempels *P* zum Ausfließen aus der engen Öffnung des umschließenden Stahlkörpers gebracht werden. Das austretende Stäbchen zerfiel aber, weil nicht durch Gegendruck zusammengehalten, in feines Pulver, während das in der Form gebliebene Salzstück sich nach dem Ausschmelzen als zusammenhängend und glasig erwies[3].

Schließt man nach J. Lehmann[4] einen klaren Kalkspatkristall in Metall ein und bearbeitet dieses mit dem Hammer, so wird der Kristall zwar deformiert, behält aber seinen Zusammenhang. Er erscheint schließlich schneeweiß und ist von zahlreichen Zwillingslamellen durchzogen, ähnlich wie manche natürlich vorkommenden Kalkspate, die wahrscheinlich ebenfalls starkem Druck ausgesetzt gewesen waren.

O. Mügge (1886) wandte das Verfahren auf Deformation von Diopsid an. Es wurde in eine schwach konische Gipsform bis auf halbe Höhe Blei eingegossen, in dieses der Kristall mit einer Pinzette so lange eingetaucht, bis das Blei nahezu erstarrt war, und nun die Form ganz vollgefüllt. So wurde ein 15 mm hoher, 20 mm breiter Bleizylinder erhalten, in dessen Mitte der etwa 3—6 mm lange Kristall dicht anschließend eingelagert war. Durch Pressen in einem starken Schraubstock wurde alsdann ein Druck von mindestens 500 Atmosphären ausgeübt und so lange angehalten, bis der Bleizylinder etwa auf halbe Höhe zusammengedrückt war. Durch Schmelzen des Bleies wurde der Kristall schließlich wieder isoliert. Durch sorgfältige optische Prüfung wurden die zu verwendenden Kristalle vor dem Versuch auf Abwesenheit von Zwillingslamellen geprüft[5]. Das Ergebnis war ein sehr schwankendes.

[1] Daubrée, Experimentalgeologie, S. 320.

[2] Kick, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure, 6. Jan. 1890, S. 11, 36. 919, 1892.

[3] Ähnliche Versuche führte auch F. Rinne (N. Jahrb. f. Min. 1, 160, 1903) aus.

[4] J. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 2, 610, 1886.

[5] Ob auch konstatiert wurde, daß die Kristalle nicht etwa durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des Bleies Zwillingslamellen erhielten, was darauf hinweisen würde, daß es sich um einen Fall von physikalischer Isomerie handle, ist nicht angegeben.

Zuweilen konnte ein Kristall dreimal gepreßt werden, ohne die geringste Veränderung zu zeigen, zuweilen war der Kristall bei nur schwacher Pressung »fast wie zermalmt«.

Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen machte A. Heim[1]. Derselbe erklärte die starke Deformation mancher Versteinerungen[2] in Kalkstein durch ein Fließen der Gebirgsmassen ohne Aufhebung des Zusammenhangs infolge von starkem Druck[3].

Die Versuche von Kick haben wohl Anregung gegeben zu einer sehr interessanten technischen Anwendung, dem hydraulischen Hochdruck-, Preß- und Prägeverfahren von Huber[4], bei welchem der allseitige Druck einfach durch Wasser ausgeübt wird.

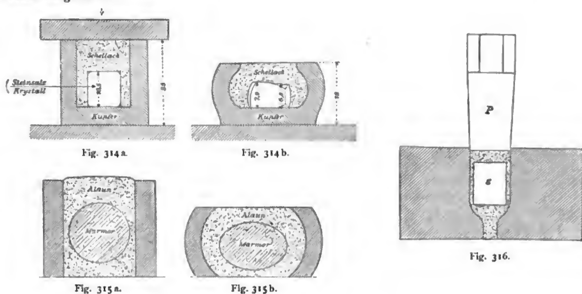


Fig. 314a. Fig. 314b. Fig. 316.

Fig. 315a. Fig. 315b.

Scheinbar sind als derartige Deformationen, bei welchen das Auftreten von Sprüngen durch allseitigen Druck verhindert wurde, auch die merkwürdigen Verzerrungen aufzufassen, welche Quarzkristalle in Gesteinen zeigen, die starken Pressungen unterworfen waren.

Rosenbusch[5] machte zuerst darauf aufmerksam, daß Fluktuationen des Eruptivmagmas nicht die Ursache sein könnten. Zu gleichem Ergebnis kommt Futterer[6]:

Die Quarzeinsprenglinge erscheinen gestreckt und häufig um Feldspatkristalle herumgebogen, wie wenn sie wachsartig weiche Konsistenz gehabt hätten, während der an sich weichere Feldspat sich als vollkommen starr verhielt. Die Streckungen liegen bei allen Quarzen nach der gleichen Richtung; parallel mit derselben sind auch die vorhandenen Glimmerblättchen angeordnet. Die Streckung kann so groß sein, daß die Quarzkristalle als schmale, mehrere Zentimeter lange parallele Linien erscheinen. Im polarisierten Lichte zerfallen die einzelnen scheinbaren Quarzindividuen in eine Menge von unregelmäßig voneinander abgetrennten Teilen, in welchen die Auslöschungen in verschiedenen Richtungen liegen. Insbesondere zerfallen die ganz langgestreckten Quarze unter dem Mikroskope in eine sehr große Anzahl von einzelnen Feldern mit verschiedener optischer Orientierung.

»In den am stärksten gestreckten Gesteinen sind sehr häufig die Quarze ohne Lösung der Kontinuität in lange, oft gebogene Spindeln und Schwänzchen oder in linsenartige Formen ausgezogen. Sie biegen sich dann häufig um eine der Druckrichtung ... entgegenstehende Feldspatkante oder um ein Korn dieses Minerals herum. ... Bemerkenswert ist ferner, daß immer die Feldspate die starren Widerlager bilden, um welche die Quarze gebogen sind, und daß nie die umgekehrte Erscheinung wahrzunehmen ist, daß nämlich an einem Quarzkorn ein Feldspat-

[1] A. Heim, Mechanismus der Gebirgsbildung, 1878.

[2] Kick, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure, 36, 919, 1892 gibt Abbildungen von Ammoniten, welche zu elliptischen Formen deformiert sind.

[3] Vgl. auch die Versuche von Adams und Nicholson über die Plastizität von Marmor, Proc. Roy. Soc. 67, 228, 1900, Beibl. 25, 227, 1901. Bei 300—400° verhielt sich Marmor wie ein Metall.

[4] Siehe Riedler, Prometheus, 12, 769, 1901.

[5] Rosenbusch, Physiographie der massigen Gesteine, 1887, 412.

[6] Futterer, Die »Ganggranite« von Großsachsen und die Quarzporphyre von Thal im Thüringer Wald. Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1890, S. 33.

kristall gebogen oder zerbrochen wurde. Immer sind die Quarze um die in der Druckrichtung entgegenstehenden Kanten der Feldspate oder um runde Flächen derselben herumgebogen, auch oft in Einbuchtungen des Umrisses derselben eingepreßt.«

Da die Quarzkristalle um unversehrte Feldspatkristalle herumgeflossen sind, dürfte wohl die einzige Erklärung die sein, daß das Gestein während der Deformation eine Temperatur hatte, bei der sich der Quarz in eine weitaus weichere enantiotrope Modifikation umgewandelt hatte. Derartiges Entstehen weicherer Modifikationen in höherer Temperatur läßt sich bei manchen Substanzen beobachten. Längst bekannt ist z. B.[1], daß Zink zwischen 100 und 150 Grad sehr dehnbar wird und sich sogar zu feinem Draht ausziehen läßt, während es sich bei höheren und niederen Temperaturen weit spröder verhält. Das spröde Jodsilber geht beim Erhitzen über 116° in die wachsartig weiche, regulär kristallisierte Modifikation über (siehe S. 24). Das salpetersaure Ammoniak wird zwischen 32,4 und 82,8 Grad auffallend bildsam (S. 20).

Die Struktur plastisch deformierter Kristalle erweist sich natürlich der Deformation entsprechend gestört.

M. Bauer[2] hat hübsche Versuche hierüber bei Bleiglanz ausgeführt. Auf eine Gummiplatte wurde ein nicht ganz 5 mm dickes Spaltungsstückchen von Bleiglanz gelegt und auf dasselbe mittels eines abgerundeten Stahlstiftes ein Druck ausgeübt. Es entstand eine Vertiefung, welche genau die Form des abgerundeten Endes des Stahlstiftes wiedergab. Zuweilen war dieser kreisförmige Abdruck des Stempels umgeben von einer vierflächigen Vertiefung, die zu den Seiten des Bleiglanzstückchens über Eck gestellt ist. Auf der unteren Seite des Blättchens zeigte sich eine dieser Vertiefung entsprechende, flach pyramidale Erhöhung. Wurde das Bleiglanzstückchen gespalten, so zeigte sich, daß die Veränderung in allen Schichten dieselbe war. Alle zeigten sich oben entsprechend vertieft, unten entsprechend erhöht. Wurde, was nicht ganz leicht war, das Bleiglanzstückchen in einer durch die Spitzen der Pyramiden gehenden Vertikalebene gespalten, so fand sich zwischen oben und unten in der Mitte eine ganz glatte Zone, umgeben zu beiden Seiten von einer schmalen, ziemlich scharf abgegrenzten und horizontal gestreiften Zone, die sich genau bis zu den Anfängen der oberen und unteren Pyramide erstreckte. Im übrigen hatte die Bruchfläche normale Beschaffenheit. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Gleitflächen bei Bleiglanz ebenso wie bei Steinsalz Dodekaederflächen sind.

Auch O. Mügge (1886) hat die Deformation von Bleiglanz untersucht, und zwar in der Weise, daß er würfelförmige Kristalle in das Innere eines Zinnklotzes einbrachte und diesen im Schraubstock oder durch Hämmern stark deformierte. »Bleiglanzwürfel, bei welchen vor der Pressung der Winkel zweier Spaltflächen kaum um 1° von 90° abwich, erschienen nachher Rhomboedern von 110—120° Polkantenwinkel ähnlich; und zwar war dies nicht etwa dadurch bewirkt, daß viele kleine Würfelchen in nicht mehr ganz paralleler Lagerung sich gruppierten, sondern durch Änderung des Spaltungswinkels aller einzelnen Teile, so daß also die Spaltungsflächen an verschiedenen Teilen des gepreßten Stückes noch ziemlich gleichzeitig einspiegelten. In anderen Fällen war eine erdig mulmige, aber noch ziemlich stark zusammenhängende Masse entstanden, in der ebenfalls die Spaltflächen noch zugleich reflektierten; in noch anderen erschienen die Spaltflächen gefältelt parallel einer anderen Würfelfläche, und namentlich oft stark windschief verbogen.«

Ich selbst erhielt beim Pressen eines größeren würfelförmigen Steinsalzkristalls in einer starken Schraubenpresse eine in der Mitte durchsichtige dünne Platte, welche an der durchsichtigen Stelle deutliche Verbiegung der Spaltungsrichtungen zeigte. Kick erhielt nach seiner Methode einen Flußspatkristall mit völlig verbogenen Spaltungsflächen.

9. Ergebnis.

Flüssigkeiten unterscheiden sich von festen Körpern dadurch, daß für sie die Grenze der (Verschiebungs-) Elastizität = 0 ist. Sie nehmen infolgedessen bei längerem Stehen in einem Gefäß vollkommen ebene Oberfläche an oder freischwebend vollkommene Kugelgestalt. Je nach dem Werte der inneren Reibung sind leichtflüssige und zähe Flüssigkeiten zu unterscheiden. Letztere können ein merkliches Maß von temporärer Verschiebungselastizität zeigen und sich unter Umständen als spröde Körper verhalten.

Ebenso wie feste Körper können Flüssigkeiten isotrop (amorph) oder anisotrop (kristallinisch) sein, und zwar gleichgültig, welches ihre Zähigkeit ist. Anisotrope Struktur ist also weder durch Elastizität, noch durch innere Reibung bedingt und steht damit in keinem Zusammenhang.

[1] Siehe Marbachs Physikalisches Wörterbuch, Bd. II, 453, 1853.

[2] Bauer, N. Jahrb. f. Min. 1. 138, 1882.

II. Kristallbegriff.

1. Kristallform.

Bei der großen Bedeutung der Existenz flüssiger Kristalle für die sog. Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände und Modifikationen und damit für die Thermodynamik und die moderne Lösungstheorie[1] ist es natürlich, daß man versucht hat, zu beweisen, die »flüssigen Kristalle« seien lediglich anisotrope Flüssigkeiten und keine wahren Kristalle. Wir haben somit nunmehr auch den Kristallbegriff einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen.

Einwendungen dieser Art wurden zuerst von Retgers[2] gemacht.

Derselbe sagt:

»Ein weiteres Beispiel der physikalischen Anisotropie in nicht kristallinischen Körpern bilden die so höchst merkwürdigen, von Lehmann entdeckten doppelbrechenden Flüssigkeiten. Auch hier hat man eine derart regelmäßige Verteilung der Elastizität[3], daß man sie in dieser Beziehung mit Kristallen vergleichen kann....

Bekanntlich hat dies dem Entdecker Veranlassung gegeben, sie mit dem nicht gerade glücklichen Namen ‚flüssige Kristalle' oder ‚kristallinische Flüssigkeiten' zu versehen. Die betr. Flüssigkeiten finde ich in dem Grothschen Lehrbuche nicht erwähnt, was schade ist, weil sie unzweifelhaft zu den wichtigsten Entdeckungen der jüngsten Zeit gehören.«

Eine Analyse der bisher, d. h. vor Entdeckung der flüssigen Kristalle aufgestellte Definitionen des Kristallbegriffs führte Retgers zu dem Ergebnis, die richtige Definition eines Kristalls sei die folgende:

»Ein Kristall ist ein von natürlichen ebenen Flächen umgrenztes, mehr oder weniger ausgebildetes, festes Individuum.«

Zu dieser Definition passen natürlich die flüssigen Kristalle nicht, was auch leicht zu erklären ist, insofern sie sich auf Anschauungen aus einer Zeit gründet, in welcher die flüssigen Kristalle noch nicht bekannt waren.

Wulff[4] erwidert deshalb wohl mit Recht:

»So wird auch Retgers die betr. Lehmannschen Untersuchungen, die er zu den ‚wichtigsten' rechnet, vielleicht für wichtig genug ansehen, um in der Abfassung seiner Definition berücksichtigt zu werden.«

Zu den Erscheinungen, welche wesentlich dazu beitrugen, die Auffassung, der äußeren Form eines Kristalls sei in erster Linie Wert beizumessen, gehört vor allem das eigentümliche Vermögen verletzter Kristalle, in Mutterlauge eingebracht, wieder auszuheilen[5].

So äußert sich z. B. Frankenheim[6]: ... »Der verletzte Teil wächst weit schneller, und die ursprüngliche Gestalt, zwar nicht der Größe, aber doch der Lage nach, stellt sich so vollständig wieder her, daß man diesen Prozeß mit der Reproduktion bei organischen Körpern verglichen und dem Kristall ein unmittelbares Streben, sich zu ergänzen, zugeschrieben hat. So u. a. Pasteur[7].«

Fr. Scharff[8] schreibt: »Die Kristalle werden noch als unorganische Körper von den organischen geschieden; diesen wird ein eigentümliches Leben zugeschrieben, jene auch als tote Körper bezeichnet. Bei dem langsamen Wachsen derselben ist es sehr schwierig, eine Selbsttätigkeit zu bemerken, und nach Erscheinungen, welche bei künstlich gebildeten Kristallen sich ergeben, glauben die meisten Forscher, in dem Wachsen der Kristalle nur ein äußerliches Anschießen, Anfügen, Aggregieren von Teilchen erblicken zu dürfen. Wer aber unbefangen das Wachsen der Kristalle studiert, kann sich der Überzeugung nicht erwehren, daß auch die Kristalle ein eigentümliches Leben haben, oder — wenn wir diese Bezeichnung lieber vermeiden — daß auch bei den Kristallen eine Selbsttätigkeit aufzufinden ist.

»... Haben sich aus der aufgelagerten Substanz andere Kristalle entwickelt, Kristalle derselben oder einer verschiedenen Art, so bemerken wir beim Fortwachsen ein wechselseitiges Bedrängen des jüngeren und des älteren

[1] Vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. 10, 436, 1903. Ein Widerspruch gegen Thermodynamik dürfte nicht vorhanden sein.

[2] Retgers, N. Jahrb. f. Min. 1895, S. 167.

[3] Vgl. die obige Definition des Flüssigkeitszustandes (S. 106). Wahrscheinlich ist temporäre Elastizität gemeint.

[4] L. Wulff, N. Jahrb. f. Min. 2, 123, 1896.

[5] O. Lehmann, Molekularphysik, 1, 309, 1888; Fr. Scharff, N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 24; A. Rauber, Die Regeneration der Kristalle, Leipzig, Besold 1896; Maurain, Zeitschr. f. Kryst. 35, 527; Journ. de Phys. 9, 208, 1900.

[6] Frankenheim, Pogg. Ann. 111, 1860.

[7] Pasteur, Compt. rend. 43, 797, 1856.

[8] Scharff, N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 24.

Kristalls. Es ist derselbe Kampf, welchen wir auch in anderen Reichen der Natur beobachten können. Allein die Kristalle sitzen fest, müssen es abwarten, ob ihnen und wieviel Nahrung zugeführt wird. Fehlt diese dem aufsitzenden, jüngeren Kristalle, so wird er vom älteren, dem besser genährten Stammkristalle allmählich umschlossen....

»Weit interessanter noch als die fortbauende Tätigkeit der Kristalle bei Störungen ist die heilende bei Schädigungen.... Die zerdrückten Kristalle hängen oft an einer Seite noch zusammen, sie klaffen in offener Wunde, Stückchen sind wohl in die Spalte heruntergerutscht; oder es sind die Bruchstücke abgelöst und verschoben, oder wohl auch sind die Kristalle gänzlich zermalmt, in unzähligen Stücken bedecken sie das benachbarte Gestein oder tiefer stehende Kristalle. Indem nun jedes Stückchen sich zu ergänzen, sich zu einem selbständigen Individuum zu gestalten sucht, sind sie vielfach in geänderter, in der mannigfaltigsten Achsenrichtung wieder zusammengewachsen....«

Vermutlich tritt das Ausheilen nicht nur in übersättigter, sondern auch einfach in gesättigter Lösung ein. Während bei einem fließenden Kristall, welcher z. B. durch Abtrennen eines Teils deformiert wurde, die Oberflächenspannung genügt, die regelrechte Form wiederherzustellen, kann sich bei den starren Kristallen die Umbildung nur unter Vermittlung des Lösungsmittels vollziehen, ebenso wie bei manchen starren allotropen Modifikationen eine Umwandlung nur unter Vermittlung des Lösungsmittels (nicht wie gewöhnlich direkt bei Berührung im festen Zustande) erfolgen kann.

Hierauf scheint auch die Tatsache hinzuweisen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit an einer Bruchfläche viel größer ist als an Stellen der natürlichen Oberfläche eines Kristalls, was man nach Loir[1] nicht allein durch direkte Beobachtung, sondern auch in der Weise erkennen kann, daß man einen Kristall mit künstlich angeschliffenen Flächen und einen solchen mit natürlichen, beide aber mit gleichgroßer Oberfläche, in dieselbe Lösung einsetzt und nach Ablauf gleicher Zeiten abwiegt. Die Gewichtszunahme des ersteren ist weit größer.

Ebenso wie die Bäume, wie man zu sagen pflegt, nicht in den Himmel wachsen, ist auch dem Wachstum der Kristalle anscheinend eine Grenze gesteckt; ein weiterer Grund, welcher zu einem Vergleich mit Organismen hinleitet.

Retgers (l. c.) äußert sich hierüber:

»Die Kristalle jeder chemischen Substanz haben nach meiner Ansicht ganz entschieden ein ‚mittleres Normalmaß'. Es ist die einem jeden Chemiker bekannte Eigenschaft. In jedem Lehrbuch steht zu lesen: ‚die und die Substanz kann man nur in kleinen Kristallen erhalten, jene und jene dagegen leicht in großen'. Ganz genau wie eine Maus klein, ein Pferd groß, das Veilchen klein, die Eiche groß ist, kann z. B. Chlornatrium nur in kleinen Würfeln, Natriumchlorat dagegen leicht in sehr großen gezüchtet werden, ebenso wie Zinnjodid nur kleine, Alaun dagegen leicht sehr große Oktaeder bildet. ... Einen wirklichen Kristall kann man sich nicht unendlich vergrößert denken, wie man dies z. B. bei einer Flüssigkeit oder bei einem Gase wohl tun kann. Bei der mathematischen Kristallform ist das erlaubt, nicht aber bei dem Kristall selbst.«

Im Gegensatz hierzu ist indes Wulff[2] der Ansicht, daß das Aufhören des Wachstums großer Kristalle unter gewöhnlichen Verhältnissen einfach dadurch zu erklären sei, daß sie in steigendem Maße Unreinigkeiten in sich aufnehmen. Es ist ihm in der Tat gelungen, riesige, vollkommen normale Exemplare z. B. von Chlornatrium (von ca. 10 cm Durchmesser) und Natronsalpeter zu ziehen, wie sie ohne Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln nicht erhalten werden.

Nach Retgers ist ein Kristall, dessen ursprüngliche Form künstlich verändert wurde, kein Kristall mehr. Er sagt:

»Daß eine erst durch Abschleifen entstandene Kugel oder ein durch Zerbrechen entstandenes Fragment ein Kristall sein soll, ist nach meiner Ansicht ebenso wenig richtig, als daß ein aus einem Baume gesägtes Stück Holz selbst ein Baum sein soll.«

»Ebenso betrachte ich einen Kristall mit künstlichen angeschliffenen Facetten, auch wenn diese kristallographisch möglich sind, nicht als einen echten Kristall. Schleift man z. B. einen Granat oder Spinell in der Form eines Würfels, so ist das für mich ebenso wenig ein Kristall, wie ein als Kugel geschliffener Kalkspatrhomboeder[3].«

In gewissem Sinne hat Retgers allerdings recht, denn ein Mineralienhändler, welcher etwa einen sorgfältig

[1] Loir, Compt. rend. **92**, 1166, 1881.

[2] Wulff, N. Jahrb. f. Min. 1, 123, 1896. Auf dieser Ansicht beruhen auch die vielfachen Bemühungen Wulffs zur Einrichtung einer Kristallzuchtanstalt, welche die für physikalische Zwecke erforderlichen großen Exemplare von Kristallen liefern sollte.

[3] »Etwas schwieriger wird die Sache, wenn man nicht durch Schleifen, sondern durch Spaltung neue Flächen hervorruft. Wenn ich aus einem Flußspatwürfel durch Spaltung einen Oktaeder herstelle oder aus einem Tetraeder von Zinkblende einen Rhombendodekaeder; sind diese Gebilde dann als Kristalle zu betrachten? Ich glaube nicht. Die Spaltungsflächen sind hier nicht die »natürlichen«, durch Wachsen entstandenen Flächen.«

in die Form des Oktaeders zugeschliffenes und poliertes Stück Alaun als Alaunkristall verkaufen würde, könnte wegen Betrugs bestraft werden. Er könnte sich allerdings leicht gegen eine solche Bestrafung schützen, da er nur nötig hätte, das geschliffene Stück für ganz kurze Zeit in schwach übersättigte Alaunlösung zu legen, um dann mit bestem Gewissen eidlich bekräftigen zu können, daß die Flächen natürliche seien, der Körper also nach Retgers als wahrer Kristall betrachtet werden müsse[1].

Max Bauer[2] macht, von ähnlichen Anschauungen ausgehend, den Vorschlag, zu unterscheiden zwischen »Kristallen« und »kristallisierten Stoffen«.

Aber wo ist denn die Grenze? Soll etwa ein Bergkristall deshalb, weil ihm ein winziges Stück an einer Ecke abgeschlagen ist, oder weil eine Fläche nicht vollkommen eben, sondern schwach gestreift ist, nicht als »Kristall« gelten, sondern unter die »kristallisierten Stoffe« oder im zweiten Fall nach Retgers unter die »unentwickelten Kristalle« eingereiht werden? Wollten wir so peinlich genau sein, so gäbe es in der Natur überhaupt keine Kristalle, denn jeder Kristall einer Mineralien- oder Chemikaliensammlung hat irgend eine kleine Unvollkommenheit.

Von minimalen Störungen der Form bis zu den in Frage stehenden gibt es eine kontinuierliche Reihe von Übergängen. Nirgendwo läßt sich eine Grenze ziehen. Wir müssen schon aus diesem Grunde selbst ein aus Bergkristall geschliffenes Brillenglas oder ein reich verästeltes Salmiakskelett im vollen Sinne des Wortes als Kristall anerkennen.

Dazu kommt aber weiter, daß Kristallfragmente genau so wie vollkommene Kristalle in übersättigter Lösung zu wachsen vermögen. Ein zu einem Balken zurechtgehauener Baumstamm ist allerdings kein Baum mehr, da er nicht mehr die Eigenschaft hat, wachsen zu können. Wohl aber ist ein abgeschnittener Zweig einer Weide immer noch eine Weide, denn in feuchte Erde verpflanzt, regeneriert er sich zu einem vollkommenen Weidenstrauch oder Baum. Eine Hydra, deren Fangarme man abgeschnitten hat, ist dessen ungeachtet noch immer eine Hydra, da sie in kurzer Zeit wieder zum vollständigen Individuum ausheilt.

Geht nun auch hieraus hervor, daß Retgers entschieden nicht recht hat, wenn er einem verletzten Kristall die Kristallnatur abspricht, so entsteht doch andererseits eine große Unklarheit in der Hinsicht, ob, wie Retgers annimmt, ein Kristall als Individuum, d. h. etwas Unteilbares bezeichnet werden dürfe

Ein Organismus ist anscheinend immer ein Individuum.

Einen Menschen jedenfalls kann man unbeschadet seiner Existenz nicht einmal in Gedanken in zwei Teile zerschneiden, wohl aber einen Kristall.

In anderen Fällen, z. B. den oben genannten, kann man dagegen ebenso wie bei Kristallen Zweifel hegen. Hydroidpolypen, welche man zerschneidet, hören deshalb nicht auf, zu existieren, sondern jeder Teil ergänzt sich wieder zu einem vollkommenen sog. »Individuum«. Zwei oder mehr Teilstücke verschiedener Individuen lassen sich zu einem Individuum aneinander heilen. Bei Würmern hat man sogar zwei Stücke zu einem Ring zusammenheilen können. Froscheier, während der Entwicklung in verkehrte Lage gebracht, ergaben sonderbare Doppelbildungen, Individuen ohne Kopf usw.[3]

Bütschli[4] sagt:

»Einwände, wie der O. Lehmanns (1900), welcher den Begriff des Individuums deshalb für Kristalle nicht anwendbar hält, weil letztere ‚keine unteilbaren Wesen (Individuen)' seien, sind natürlich ohne Bedeutung, da sie von der irrigen Meinung ausgehen, daß zum Charakter des lebenden Individuums die Unteilbarkeit gehöre. Warum eigentlich Albrecht[5] neuerdings wieder scharf gegen jeden Vergleich von Kristall und Organismus auftritt, da ‚der Begriff des Individuums für den Kristall unzulässig erscheint, wie er denn noch weniger als anorganisches Individuum dem organischen entgegengesetzt werden darf', vermag ich nicht einzusehen.«

Gegen diese Ausführungen von Bütschli läßt sich einwenden, daß, wenn es falsch ist zu sagen, ein Organismus sei ein Individuum, es sicher noch weniger recht ist, auch Kristalle Individuen zu nennen, da nun einmal das Wort Individuum etwas »Unteilbares« bedeutet.

Retgers legt besonders großen Wert darauf, daß die Kristalle ebene Flächen haben[6]. Tatsächlich trifft

---

[1] Retgers, N. Jahrb. f. Min. 2, 192, 1895.

[2] M. Bauer, Lehrb. d. Mineralogie, S. 10 u. 11, 1886.

[3] Siehe z. B.: O. Schultze, Archiv f. Entwicklungsmechanik, 1, 269, 1894; H. Przibram, Zoolog. Anzeiger, 14, 424, 1896; Ch. W. Hargitt, Zoolog. Bulletin, I, 27, 1897; E. Joest, Archiv f. Entwicklungsmechanik, 5, 419, 1897; E. Korschelt, Sitzgsber. d. Ges. z. B. d. g. Naturw. Marburg 1897, 72; G. Wetzel, Arch. f. mikrosk. Anatomie, 52, 70, 1897; Fl. Peebles, Arch. f. Entwicklungsmechanik 5, 794, 1897; O. Schultze, Sitzgsber. Berl. Akad. 1900, 794; Th. Boveri, Verh. Phys. Med. Ges. Würzburg, 34, 145, 1901.

[4] Bütschli, Mechanismus und Vitalismus, S. 79, 1901.

[5] Albrecht, Vorfragen der Biologie. Wiesbaden 1899. S. 65, Anm.

[6] Ein Präparat, bei welchem man leicht unter dem Mikroskop ebenflächige Kristalle erhält, ist das α-naphtylaminsulfosaure Natrium Fig. 1 Taf. XXXIX.

aber dies im allgemeinen gar nicht zu; man denke nur an die Eisblumen bei gefrorenen Fensterscheiben. Was derartige Ausnahmen, z. B. die gewölbten Diamantkristalle, die tonnenförmigen Pyromorphitsäulen, die sattelförmigen Eisenspatrhomboeder und die gewundenen Quarzkristalle, anbelangt, so sagt Retgers: »Ich glaube nicht, daß diese anomalen Bildungen wichtig genug sind, die auffallende und für einen normalen Kristall wesentlichste Eigenschaft des Ebenseins der Flächen aus der Definition zu entfernen.«

Gerade diese Gebilde waren es aber, die ganz besonders dazu beigetragen haben, die Kristalle mit den Organismen in nähere Beziehung zu bringen.

2. Kristallskelette.

Zu den eben genannten zierlichen, an organische Formen erinnernde Bildungen gehören beispielsweise die Schneesterne.

Ähnliche Formen bildet, worauf Glaisher (1856) aufmerksam macht, Kampfer aus einer Auflösung in Weingeist, welcher etwas Ammoniak zugesetzt ist. Eine andere Substanz, welche auffallend leicht Skelette bildet, ja sogar aus reinen wässerigen Lösungen überhaupt nicht in Form gut ausgebildeter Kristalle erhalten werden kann, ist Salmiak[1]. Die Skelette gehören zwei verschiedenen Modifikationen an, welche beide regulär kristallisieren.

Der Mineraloge Werner nannte die Gebilde »regelmäßig baumförmige Gestalten«, in neuerer Zeit heißen sie gewöhnlich »Kristallskelette« oder »-gerippe« und bei Metallen »gestrickte Formen«.

Seitdem Newton die Bewegung der Himmelskörper auf die Wirkung einer in die Ferne wirkenden Gravitationskraft zurückgeführt hat, suchte man in der Physik und Chemie alles, was sich nicht erklären ließ, ebenfalls auf ähnliche Kräfte zurückzuführen, obschon unser Bedürfnis die Erscheinungen zu begreifen, hierdurch keineswegs befriedigt wird[2].

So erscheint es denn auch nicht merkwürdig, wenn die ersten Erklärungsversuche der Skelettbildung ebenfalls auf die Annahme einer vom Kristall ausgehenden Fernewirkung sich gründeten und geradezu das Kristallwachstum in Parallele stellten mit der hypothetischen Entstehung der Himmelskörper nach der Kantschen Nebelhypothese.

Ehrenberg (1835) versuchte wohl zuerst, auch durch direkte (mikroskopische) Versuche über die Existenz einer Fernewirkung Aufklärung zu erhalten, wie aus folgender Stelle einer seiner Abhandlungen hervorgeht:

»Es ist auffallend beim Beobachten der ersten Kristallbildung im Mikroskop bei 300—800maliger Diametervergrößerung, eine überaus große Tätigkeit am Kristalle zu erblicken, ohne irgend eine Strömung in der Flüssigkeit zu erkennen. Es entsteht plötzlich ein fester, wegen geringerer Durchsichtigkeit erkennbarer Punkt in der durchsichtigen Flüssigkeit, welcher mit erstaunenswerter Geschwindigkeit[3] wächst, und alles ladet ein, sich vorzustellen, daß hier die vorher im Wasser locker zerstreuten und suspendierten Teile, welche ihn bilden, und die man sogar absichtlich erst auflöste und sichtlich zerrinnen ließ, sich konzentrieren, verdichten. Diese Konzentrierung setzt eine Bewegung voraus, und man ist geneigt, eine atomistische Anhäufung so anzunehmen, daß dieselbe bis zum Rande des Kristalls hin an Dichtigkeit zunehme, und daß irgend eine positive Kraft am Kristall selbst sie plötzlich binde. Bei dieser Vorstellungsart ist es durchaus auffallend, daß man nie in der Nähe des Kristalls eine Bewegung oder Trübung erkennt. Die Ränder des rasch wachsenden Kristalls sind immer durchaus scharf zu erkennen, und um den Kristall ist Ruhe und Klarheit. Um diesen sonderbaren Verhältnissen näher zu kommen, versuchte ich oft auch stark gefärbte Kristalle zu beobachten. Ich löste in klarem destillierten Wasser oft saures chromsaures Kali und Kupfervitriol auf, welche beide sehr intensiv gefärbte, dem Kristalle selbst inhärierende und unter dem Mikroskope bei durchgehendem Lichte sichtbare Farben führen. Bei beiden ist ebenso wenig eine durch Konzentration der farbigen Partikeln sichtbare Strömung oder trübende Anhäufung um den Kristall zu erkennen, während derselbe mit

[1] Siehe Martin Frobenius Ledermüller, Mikroskopische Gemüts- und Augenergötzung, Nürnberg 1763; M. Vogelsang, Die Kristalliten, herausgegeben von F. Zirkel, Bonn 1875; A. Famintzin, Mém. Acad. St. Petersburg (32) 7, S. 10, 1884; Butley, Mineralog. Mag. 9, 261, 1891.

[2] Begreifen erfordert, daß wir wenigstens in Gedanken die Erscheinungen durch unsere eigene Muskelkraft hervorbringen können. Wie jede andere wahre Kraft, hat die Muskelkraft zwei Angriffspunkte (Anfangs- und Endpunkt des Muskels) im Gegensatz zu den Trägheitskräften (Zentrifugalkraft, Stoßkraft), welche nur in einem Punkte angreifen, aber das Vorhandensein einer wahren Kraft voraussetzen, außerdem eine bestimmte Richtung im Raume haben (Stabilität der Kreiselachse). Wenn auch nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise, welcher zufolge die Muskelkraft durch ein Individuum ausgeübt wird, in der Regel der eine Endpunkt des Muskels als Ausgangspunkt der Kraft gedacht wird, so kann doch die Ausdrucksweise nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Wesen, welches die Kraft ausübt, der Muskel selbst ist, das Ding welches sich zwischen den beiden Angriffspunkten befindet, welches nach Faraday als Achse der Kraft oder als Kraftlinie bezeichnet wird. Es ist unmöglich, daß dieses Wesen etwas ist, was nicht existiert, d. h. eine Kraftlinie kann nicht durch den absolut leeren Raum hindurchgehen im Newtonschen Sinne. Wir müssen uns das Vakuum mit Äther erfüllt denken, falls wir die Erscheinungen »begreifen« wollen, d. h. mit einem Medium, welcher eine Art Muskulatur besitzt.

[3] Das Mikroskop vergrößert bekanntlich nicht nur Längen, sondern auch lineare Geschwindigkeiten. O. L.

erstaunenswerter Schnelligkeit bei ganz klaren Umrissen wächst. Man wird versucht, hier an der Richtigkeit der atomistischen Erklärungsweise zu zweifeln. Ich versuchte auch, durch Aufblasen von sehr feinem Staube auf die kristallisierende Flüssigkeit die Strömungen zu beobachten; allein nur beim letzten Verdunsten erfolgten sie aus anderen als den gesuchten, naheliegenden Gründen. Da, wo alles Kristallisierbare einer Flüssigkeit sich auf einen Kristall wirft und noch vor Verdunstung der Flüssigkeitsmasse abscheidet, ist eine Konzentration der Partikeln theoretisch notwendig; wie sie aber, ohne sichtliche Bewegung und ohne einen Hof um den anfangenden Kristall zu bilden, möglich sei, habe ich mir nicht deutlich machen können.

»Man hat sich wohl die Bildungen von Materienanhäufungen im Weltraume oft so gedacht, daß erst eine neblige Stelle entstehe, deren Materie sich in der Mitte allmählich verdichte, dann einen Kern mit einem Hofe bilde und endlich wohl einen selbständigen, scharf umschriebenen Weltkörper darstelle, und hat so die verschiedenen derartigen Erscheinungen am Himmel in eine genetische Folge gebracht. Diese Bildung der Weltkörper aus Urmaterie hatte neben der generatio spontanea der organischen Körper einige Wahrscheinlichkeit. Ich bin weit entfernt, mich in Diskussionen über so sublime Gegenstände zu vertiefen; allein bemerkenswert scheint mir doch, daß die Kristallisationserscheinungen, welche jenen kosmischen am nächsten stehen sollten, sich so ganz entfernen und keine Trübung durch Verdichtung der Materie vor der Kristallisation, und keinen Hof während der Kristallisation zeigen. Weitere Folgerungen sind mir fern.«

Indes, wer sucht, der findet. Später gelang es ihm doch, den vermuteten Hof wirklich zu beobachten. Bei chemischen Niederschlägen sah er nämlich öfters zunächst kleine Sphärokristalle — er nennt sie Morpholithe oder Kristalloide, welche dann von den regelmäßigen Kristallen in deren Nähe aufgezehrt wurden, so daß sich um diese ein von Kristalloiden freier Hof ausbildete.

Link (1839), welcher sich zu derselben Zeit wie Ehrenberg mit Untersuchung von Niederschlägen, speziell von Karbonaten, Sulfiden, Kampfer usw. befaßte, kommt zu folgenden Sätzen:

»1) Alle Niederschläge, sie mögen in Kristalle übergehen oder nicht, bestehen zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern und haben durchaus nicht die Kristallgestalt, die sie nachher annehmen.

»2) Diese kugelförmigen Körper sind keineswegs fest oder vielmehr starr und hart, sondern gehen deutlich ineinander über und fließen zusammen.

»3) Erst nachdem diese kugelförmigen Körper in größere Massen zusammengegangen sind, wird die dem Körper eigentümliche Kristallisationskraft erweckt, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht.

»Diese Untersuchungen widerlegen völlig Haüys Lehre, sofern er nämlich die Kristalle aus ursprünglich geformten kleineren Kristallen entstehen läßt, und noch mehr die Lehre der Physiker (z. B. Lamés), welche, in Rücksicht auf Haüys System, ursprünglich verschieden gebildete Atome annehmen. Ja wir sehen deutlich, daß die Starrheit oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die Festigkeit keine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, sondern daß sie sich zuerst immer biegsam oder flüssig zeigt. . . .

»Verbunden mit dem, was oben gesagt wurde, möchte wohl der Schluß nicht fern sein, daß die ursprünglichen Teilchen aller unorganischen Körper aus kugelförmigen Körpern bestehen, und dürfen wir Bläschen sagen, so würde sich dieses auch auf die organischen, folglich auf alle Körper ausdehnen lassen.«

Aufs neue wurden diese Ideen aufgenommen von Vogelsang[1], welcher sich über die kugelformigen Gebilde — er nennt sie Globuliten und betrachtet sie als embryonale Zustände der Kristalle — in folgender Weise ausspricht:

»Die Globuliten sind homogene, kugelige oder ellipsoidische, ursprünglich flüssige Körper (Tropfen) mit einem gewissen Vorrat von unregelmäßig verteilter oder angehäufter Molekularbewegung (Kristallisationskraft) ausgestattet, welche sie befähigt, einander anzuziehen, sich regelmäßig zu gruppieren, zu vereinigen oder umzugestalten. Die innere Molekularbewegung oder die entsprechende Anziehung ist also nicht nach allen Richtungen gleich, jedoch sind die Intensitäten im allgemeinen symmetrisch verteilt. Sie wird in ihrer Äußerung mehr oder weniger beeinflußt von dem Widerstande, welcher in der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der äußeren Umgebung gelegen ist.« — »Je kleiner der äußere Widerstand, um so deutlicher tritt in der resultierenden Form das Verhältnis der inneren Intensitäten nach der Richtung hervor.« — »Wird eine vollkommen polyedrische Gestaltung noch durch den äußeren Widerstand verhindert, so entstehen die Übergangsformen und regelmäßigen Aggregate, welche unter der Bezeichnung Kristalliten zusammengefaßt werden.« — »Eine höhere Entwicklungsstufe der Kristalliten bilden die Kristalloide mit einheitlich geschlossener, nicht immer rechtwinklig gegliederter Form und Polarisationswirkung. Die höchst entwickelten sind die eigentlichen Kristalle, deren Primitivform subjektiv von der Zahl, Bewegungsrichtung und Intensität der Einzelglobuliten abhängig ist, objektiv aber wiederum von der äußeren Molekularbewegung nach den verschiedenen Richtungen beeinflußt werden kann.«

---

[1] Vogelsang, l. c. und Behrens, Die Krystalliten, Kiel 1874. Vgl. auch Quincke, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 5, 102, 1903.

Daß Vogelsang zu dieser eigentümlichen Auffassung gelangen konnte, ist um so auffallender, als bereits im Jahre 1860 Frankenheim, dessen Untersuchungen sich ebenso wie diejenigen Vogelsangs hauptsächlich auf Schwefel beziehen, zu dem Ergebnis gelangt war, daß die fraglichen runden Körperchen nichts anderes sind als übersättigte oder überkühlte Tröpfchen. Frankenheim sagt:

»Der Schwefel erhält sich nicht nur flüssig in einer tief unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur (60—80° warmen Lösung in Terpentinöl), wenn er in einer höheren gebildet war, sondern er entsteht auch in niederer Temperatur und erhält sich darin wie ein überschmolzener Körper. . . .

Gleicher Art sind auch die Kügelchen, welche man bei vielen Salzen durch Präzipitation ihrer Lösungen in Wasser durch Weingeist oder Säuren erhält. Es sind Tropfen, die eine Zeitlang in der Flüssigkeit schweben, bis sie niederfallen und, am Boden liegend, früher oder später erstarren.

Beide Arten von Kügelchen, die festen und die flüssigen, sind oft miteinander verwechselt worden, und da man die Erscheinungen, welche man an den flüssigen wahrnahm, auch auf die festen übertrug und umgekehrt, ist man zu manchen seltsamen Hypothesen verleitet worden. Man hielt sie beide für fest, und da keine Kristallisation an ihnen sichtbar war, für amorph. Da die Tropfen aber zuweilen ihre Gestalt veränderten oder gar zusammenflossen, so erklärte man sie bald für halbflüssig, bald für hohl, wie Seifenblasen, und füllte diese mit verschiedenen Stoffen, unter anderen auch mit Wärmestoff. Man ging so weit, die aus den Tröpfchen zuweilen in sehr deutlicher Form hervorgegangenen Kristalle für eine flüssige Masse zu halten, welche bloß mit einer der Oberfläche eines Kristalls ähnlichen Haut umgeben sei.«

Daß die Globuliten in der Nähe von Kristallen verschwinden, so daß um diese ein Hof entsteht, erklärt sich vor allem dadurch, daß überkühlte Schmelzen leichter löslich sind als die kristallinisch erstarrte Substanz, in einzelnen Fällen auch durch Strömungen, welche teils durch Dichte-Differenzen, teils, speziell bei Präparaten ohne Deckglas, durch die Oberflächenspannung veranlaßt werden[1].

Die Fig. 317 zeigt Globuliten und die Höfe um Kristalle bei Schwefel[2], Fig. 318 die Tröpfchenausscheidung und die Hofbildung in der Nähe von Kristallnadeln beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung von Triphenylmethan

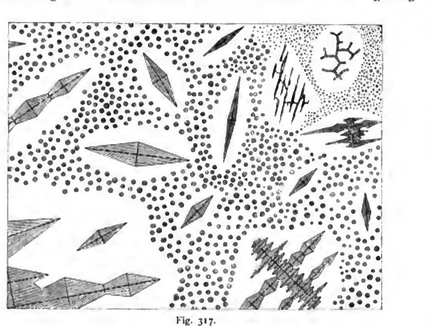


Fig. 317.



Fig. 318.



Fig. 319.

in Alkohol, Fig. 319 die Tröpfchenausscheidung und deren Bewegung infolge von Strömungen in der Nähe wachsender Kristalle beim Erkalten einer heißgesättigten Lösung einer Mischung von Lithiumchlorid und Eisenchlorid in Salzsäure[3].

Eine ausführliche Untersuchung der Salmiakskelette, sowie der der verwandten Chloride von Kalium und Natrium

[1] Siehe auch O. Lehmann, Molekularphysik, I, 731, 1888.

[2] Aus heiß gesättigter Lösung in einer Mischung von Terpentinöl und Kanadabalsam kristallisierend.

[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 453, 1877.

verdankt man A. Knop[1]. Diese Arbeit von Knop ist zugleich die erste, in welcher der Versuch gemacht wird, aus den beobachteten Tatsachen ein Gesetz zu abstrahieren. Das Ergebnis war, daß jedem Kristall ein von seinem zufälligen Habitus unabhängiges System von Wachstumsachsen zukommt, in deren Richtung die Anlagerung der neu hinzukommenden Stoffteilchen erfolgt, so daß, falls die Mutterlauge nicht genügend Substanz zuzuführen vermag, Skelette entstehen, in welchen sich diese Wachstumsachsen deutlich ausprägen.

Die Figg. 320 und 321 zeigen (nach Knop) die Wachstumsachsen bei würfelförmigen Kristallen von Chlorkalium.

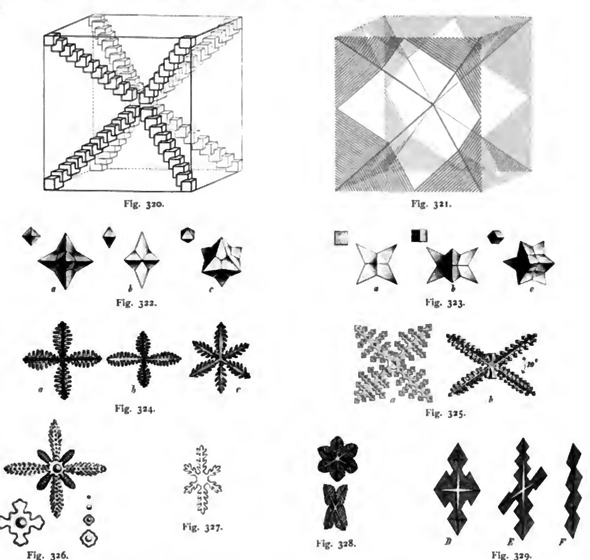


Fig. 320. Fig. 321. Fig. 322. Fig. 323. Fig. 324. Fig. 325. Fig. 326. Fig. 327. Fig. 328. Fig. 329.

Bei meinen eigenen Untersuchungen ließ ich mich zunächst durch diese von Knop erhaltenen Ergebnisse leiten und versuchte, durch Konstruktion von Modellen und Vergleich derselben mit den mikroskopisch beobachteten Skeletten[2] Klarheit zu gewinnen, welches in jedem Falle die Achsen des Wachstums im Knopschen Sinne sind. Das Resultat war, daß diese Achsen stets nach den Stellen stärkster Zuschärfung oder Zuspitzung der Ecken und Kanten gerichtet sind (Figg. 322—330 und Figg. 2, 3, 4 Taf. XXXIX [Salmiak mit Nickelchlorid]), somit, da der

[1] A. Knop, Molekularkonstitution und Wachsthum der Krystalle, Leipzig 1867.

[2] Makroskopische Beobachtungen sind sehr langwierig. So äußert sich Kloeke (1871), der sich gleichfalls mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigte: »Man kann sich jedoch nicht verhehlen, daß derartige Untersuchungen nicht allein mühsam, sondern auch äußerst langwierig sind, indem das Wachstum selbst der künstlichen Kristalle, im Verhältnis zur Zeit unseres Experimentierens, doch ein recht langsames ist, und indem erst eine größere Zahl von unter verschiedenen Verhältnissen angestellten Beobachtungen zu irgend welchem Schlusse berechtigen kann.«

Habitus der Kristalle von verschiedenen Zufälligkeiten abhängt, überhaupt nicht konstant sein können. In der Tat wurde in solchen Fällen, in welchen sich z. B. mit sinkender Temperatur der Habitus der Kristalle änderte, auch eine entsprechende Änderung der Wachstumsrichtungen beobachtet, wie dies die Fig. 331 u. 332[1] andeuten. Die Figg. 333a u. b zeigen scheinbare Ausnahmen, dadurch bedingt, daß sich nach der Bildung des Skeletts der Habitus änderte. Bald fand sich auch eine einfache Erklärung für diesen eigentümlichen Zusammenhang der Richtungen stärksten Wachstums mit der Form der Kristalle. Sie beruht darin, daß den Ecken und Kanten des wachsenden Kristalls am reichlichsten Material zuströmt, während auf den Flächen das Wachstum beeinträchtigt wird durch Anhäufung von Verunreinigungen und Freiwerden von Kristallisationswärme (Hofbildung)[2].

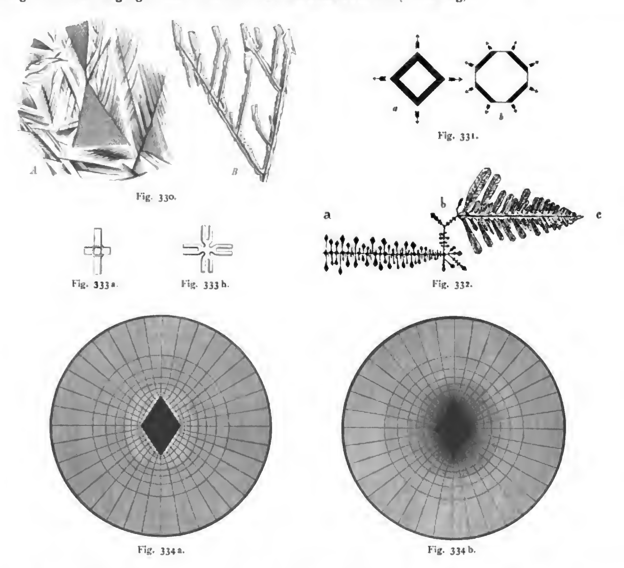


Fig. 330. Fig. 331. Fig. 332. Fig. 333a. Fig. 333b. Fig. 334a. Fig. 334b.

Ein Kristall, in eine gerade gesättigte Lösung der Substanz gebracht, kann nicht weiter wachsen, denn sonst würde die Lösung wieder verdünnt, und der Zuwachs aufs neue entfernt. Notwendig zur Kristallbildung ist also zunächst, daß eine wenn auch noch so geringe, Übersättigung vorhanden sei. Denken wir uns nun in einem Punkte einer solchen übersättigten Lösung einen Kristall entstehend, so wird zweierlei eintreten: durch das Wachstum des Kristalls wird die Konzentration in der Nähe gestört, und zwar verringert, durch die Diffusion der Substanz

[1] Blei erst in regulärer, dann hexagonaler Modifikation wachsend (siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 17, 278, 1889).

[2] Ist die auskristallisierende Substanz der Lösung mehr oder weniger dissoziiert, so findet im Hofe der Kristalle fortwährende Neubildung derselben statt, und je nach der Geschwindigkeit dieser Umbildung (Reaktionsgeschwindigkeit) wird der Hof mehr oder weniger ausgedehnt und somit ebenfalls das Wachstum des Kristalles beeinflußt. Vgl. auch Molekularphysik, 1. 623, 1888.

in der Lösung wieder hergestellt, vergrößert. Die Konzentration in der Nähe des Kristalls ist also abhängig 1) von der Schnelligkeit des Wachstums, 2) von der Stärke des Diffusionsstromes. Je größer erstere im Verhältnis zur letzteren, um so beträchtlicher wird auch die Störung der Konzentration ausfallen. Welcher Art diese Störung ist, läßt sich nun leicht folgendermaßen erkennen. Nehmen wir zunächst den idealen Fall, in welchem der Kristall nur substanzentziehend wirkt, ohne sich gleichzeitig zu vergrößern, und die Diffusion das Entzogene immer wieder ersetzt, dann ist offenbar die Kristalloberfläche eine Niveaufläche, denn längs ihr herrscht die Konzentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um den Mittelpunkt des Kristalls beschrieben, ist ebenfalls eine Niveaufläche, denn auf ihr ist die Konzentration nicht mehr merklich verschieden von der der Flüssigkeit fern vom Kristall. Offenbar müssen sich nun, da sich ja die Konzentration stetig ändert, auch die zwischen beiden liegenden Niveauflächen stetig ändern, also Übergangsformen zwischen der Form des Kristalls und der Kugel sein (Fig. 334a), und, was namentlich wichtig, an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichtesten drängen, dort ist also das stärkste Gefälle der Konzentration[1], mithin der stärkste Diffusionsstrom, und infolgedessen das intensivste Wachstumsbestreben. (Nach Ehrenberg [S. 111] müßte die Konzentration umgekehrt der Fig. 334b entsprechen.)

Gehen wir nun von diesem idealen Falle über zu dem wirklich stattfindenden. Wir werden jedenfalls der Wirklichkeit sehr nahe kommen, wenn wir die näheren Umstände der Kristallisation im idealen Falle in sehr kurzen Intervallen in folgender Weise geändert denken. Nachdem der Kristall unter den gegebenen Umständen während des ersten Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volumen um das des Aufgenommenen vergrößert, und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelagerten Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um so viel vermindert, als die Diffusion in Wirklichkeit zu wenig geliefert hatte. Unter diesen geänderten Umständen wachse der Kristall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls; alsdann werde wieder seine Gestalt und die Konzentration der Lösung in derselben Weise wie zu Ende des ersten Zeitabschnittes geändert u. s. f. Es ist dann klar, daß der Kristall am intensivsten wachsen muß nach den Stellen stärkster Zuschärfung, und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit, da ja durch das Wachstum die Zuschärfung der Ecken immer mehr zunimmt. Endlich muß die Beschleunigung eine abnehmende sein, denn durch die Abnahme der Konzentration wird die Geschwindigkeit des Wachstums verringert.

Sinkt die Konzentration derart, daß der Kristall kaum mehr merklich weiter wächst, dann wird auch sein Wachstum wieder regelmäßiger, es tritt »Ergänzung« ein, und überall treten scharfe Kanten und Ecken hervor.

Auch bei größerer Ausdehnung der Skelettäste macht sich in ähnlicher Weise dieses Ergänzungsbestreben geltend.

Indem sich also die krummen Begrenzungsflächen der einfachen Wachstumsäste zu gesetzmäßigen Kristallflächen zu ergänzen suchen, wird sich zunächst in der Nähe der wachsenden Spitze, woselbst reichlicher Stoffzufluß stattfindet, eine sekundäre Spitze (oder eine Anzahl solcher auf der Seitenfläche) erheben, ähnlich wie jene einen Hof um sich bilden, und infolgedessen mit verstärkter Geschwindigkeit aus der Fläche hervortreten, einen sekundären Ast bilden. Der primäre hat sich indes ebenfalls verlängert, und außerhalb des Hofes des ersteren wird sich nun ganz ebenso ein zweiter sekundärer Ast ansetzen, bald darauf außerhalb seines Hofes ein dritter usw., so daß sich während des Wachstums des primären Astes seine Seitenflächen mit gleich abstehenden sekundären bedecken, die natürlich anderen Wachstumsästen parallel sein müssen. In ganz ähnlicher Weise bedecken sich nun diese sekundären mit tertiären u. s. f.

Sehr schön kann die Hofbildung bei manchen gefärbten Stoffen beobachtet werden, besonders wenn durch Zusatz von Verdickungsmitteln, Existenz verschiedener Modifikationen, welche in der Lösung im Gleichgewicht sind und geringe Umbildungsgeschwindigkeit besitzen usw., die Zuströmung des Materials zum wachsenden Kristall erschwert wird. Fig. 335 zeigt z. B. die Hofbildung bei der oktaedrischen Modifikation von salzsaurem Chrysoidin, Fig. 336 bei Jodoform[2].

Wenn die dargelegte Ansicht richtig ist, muß es möglich sein, die Bildung regelmäßiger Kristalle zu befördern, indem man die Konzentrationsdifferenzen in der Nähe der Kristalle durch heftige Bewegung der Flüssigkeit oder der Kristalle herabmindert. Von dieser Möglichkeit habe ich mannigfachen Gebrauch gemacht bei mikrosko-

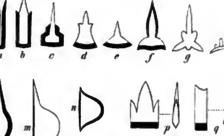
[1] Die Berechnung der Form der Konzentrations-Niveauflächen um den Kristall, welche auf die Lösung der bekannten Differentialgleichung $\Delta u = 0$ zurückkommt, die auch bei anderen Strömungserscheinungen (Wärme, Elektrizität, Wasser im Erdboden usw.) eine große Rolle spielt, ist leider, selbst wenn man sich auf Vorgänge in einer Ebene beschränkt, sehr kompliziert (s. Holzmüller, Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaft. Leipzig, Teubner, 1882) und führt zu ebenso komplizierten Resultaten, die nur für einen Moment gelten, da eben durch die neu ankommende Substanz die Oberfläche des Kristalls sich ändert. Für dreieckige Form habe ich die Rechnung durchgeführt unter Benutzung der von Christoffel ausgearbeiteten Methoden.)

[2] Letzteres bildet schöne Wachstumsformen bei Kristallisation aus Propylalkohol mit Zusatz von Toluylendiamin.



Fig. 335.

Fig. 336.









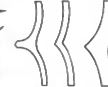


Fig. 337.

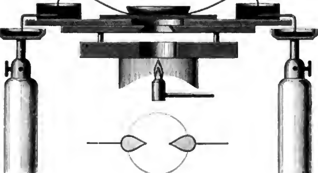


Fig. 338.

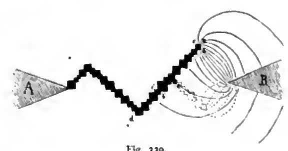


Fig. 339.

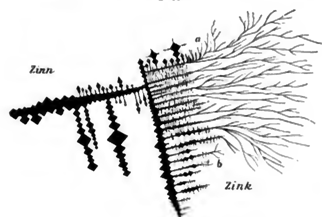


Fig. 340.

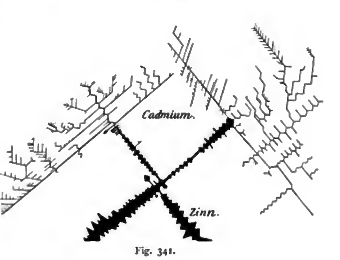


Fig. 341.

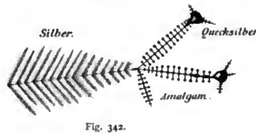


Fig. 342.

Fig. 343.



Fig. 344.

pischen Versuchen[1]. Darauf, daß daraus auch Nutzen gezogen werden kann für technische Zwecke im Großen, hat zuerst Wulff[2] hingewiesen und mannigfache Apparate für solche Zwecke konstruiert[3].

Ist die Substanz, welche Skelette bildet, wie z. B. Triphenylmethan, hemimorph, so tritt der Gegensatz der beiden Enden selbstverständlich auch bei den Kristallskeletten hervor, allein in weit höherem Maße, als man dies nach den zuweilen kaum merklichen Differenzen bei vollkommenen Kristallen erwarten könnte. Der Grund hiervon ist darin zu suchen, daß, wie schon früher besprochen, nicht nur die Neigung der Flächen an den beiden Enden verschieden ist, sondern vor allem auch die Wachstumsgeschwindigkeit. Da nun aber die Wachstumsgeschwindigkeit hinsichtlich der Ausbildung der Skelette von sehr großem Einfluß ist, so läßt sich leicht begreifen, daß ein hemimorpher Kristall unter Umständen an der einen Hälfte zu einem weitverzweigten, feingegliederten Skelette ausgewachsen sein kann, während die andere Hälfte noch fast vollkommene Flächen zeigt oder nur sehr rudimentäre Wachstumsformen, wie die Figg. 337 *a*—*k* zeigen (Skelette von Triphenylmethan, erhalten aus einer Lösung in geschmolzenem Kolophonium). Die Figg. 337 *l*, *m*, *n*, *o*, *v* zeigen Wachstumsformen von Resorcin, aus Anilin kristallisiert, *p*, *q*, *r*, *s*, *t* und *u* Resorcin aus Alkohol, *y* Resorcin aus Aldehyd, und zwar letzteres in Ansicht von der Fläche und von der Seite. Fig. 337 *w* ist eine Wachstumsform der hemimorphen Pikrinsäure, *x* von wasserhaltiger Phtalsäure, und *α*, *β*, *γ* von Benzylphenylnitrosamin (O. L. 1881 und 1885).

Bei elektrolytischer Kristallbildung unter dem Mikroskop, wozu ich den in Fig. 338 dargestellten Objekttisch benutze[4], kann man ebenfalls sehr schöne Kristallskelette erhalten, z. B. von Zinn durch Elektrolyse von Zinnchlorürlösung, die man sich durch Auflösen von Stanniol in Salzsäure bis zur Sättigung und Verdünnung mit Wasser herstellt. Eine Photographie zeigt Taf. XXXIX Fig. 6. Zuweilen (bei größeren Stromstärken) lösen sich Ästchen der Skelette ab und scheinen dann fortzukriechen oder zu schwimmen, wie Fische, indem sie an dem der Anode zugekehrten Ende wachsen, am anderen sich auflösen. Taf. XXXIX Fig. 7 zeigt ein solches isoliertes fortschreitendes Skelett. Zuweilen ist das ganze Gesichtsfeld von solchen wandernden Skeletten erfüllt, die bei Umkehr der Stromrichtung ihre Bewegungsrichtung umkehren.

Bei Erklärung der Form elektrolytischer Kristallbildungen ist zu berücksichtigen, daß sich auch die elektrischen Stromlinien in gleicher Weise wie die Strömungslinien der Diffusion am stärksten an den Ecken zusammendrängen, so daß also hier infolge der vergrößerten Stromdichte an den Ecken Skelettbildungen noch leichter eintreten müssen, als bei der gewöhnlichen Kristallisation (Fig. 339).

Wie großen Einfluß aber die Natur der Substanz hat, läßt sich an dem in Fig. 340 dargestellten Zinnchlorürskelett erkennen, welches sich nahe an der Grenze der Zinnchlorür- gegen Zinkchloridlösung gebildet hatte und beim Hinüberwachsen in die Zinklösung vollständig alle Regelmäßigkeit einbüßte[5].

Ebenso wie durch Strömung der Flüssigkeit eine Verminderung der Konzentrationsdifferenzen und dadurch Verminderung der Neigung zur Skelettbildung herbeigeführt werden kann, ist durch einseitige Strömung auch der entgegengesetzte Effekt zu erzielen. Dies zeigt sich sehr auffällig bei der Kristallisation von Styphninsäure in wässeriger, mit Benzol versetzter Lösung[6], wobei die beim Abkühlen auf der Kristalloberfläche sich ausscheidenden Benzoltröpfchen daselbst Kontaktbewegung verursachen, welche den betreffenden Stellen reichlich Material zuführt und, da das Tröpfchen von dem entstehenden Auswuchs fortgeschoben wird, immer im gleichen Sinne wirken muß (Fig. 347 *B*).

Fig. 347 *A* zeigt ein solches auf einem wachsenden Kristall sitzendes Tröpfchen in starker Vergrößerung; Fig. 347 *C a* einen Kristall mit zwei Tröpfchen; Fig. 347 *C b* u. *c* einen infolge seitlichen Abgleitens des Tröpfchens seine Wachstumsrichtung plötzlich ändernden Kristall; Fig. 346 einen auf der Basis liegenden, Trichiten aussendenden Kristall (schematisch); Fig. 345 einen solchen auf der Prismenfläche liegend (nach einer Photographie). Auch ohne Mitwirkung von Tröpfchen kann übrigens eine trichitenartige Ausbildung bewirkt werden, falls der den

---

[1] O. Lehmann, Wied. Ann. 13, 508, 1881.

[2] Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 11, 120, 1885.

[3] In Gmelin, Handbuch d. Chemie, 5. Aufl. 1852, Bd. I findet man folgende Stelle: »Bei der französischen Reinigungsweise des Salpeters erzeugt man im Gegenteil durch beständiges Umrühren und rasches Abkühlen der heißen Lösung möglichst kleine Kristalle, weil die großen Kristalle mehr Mutterlauge in sich eingeschlossen enthalten könnten, die sich durch Waschen nicht entfernen lasse.« Vgl. ferner Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 34, 454, 1901 und Ch. de Watteville, Compt. rend. 124, 400, 1897. (Erzeugung vollkommener Kristalle durch Rotierenlassen derselben.)

[4] An Stelle der gezeichneten dünnen Platinelektroden empfehlen sich dickere aus 1—2 mm starkem Platindraht, welche zwischen Quecksilbernapf und Objektträger mit einer horizontal S-förmig gebogenen Stelle auf dem Objekttisch aufruhen, so daß sie auch bei Abnehmen des Deckglases nicht umfallen können und genügend steif sind, um sich ohne Beeinträchtigung der Form reinigen zu lassen.

[5] Fig. 341 zeigt analoges für Zinn und Kadmium, Fig. 342 für Silber und Amalgam (O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 528, 1889). Das Deckglas war ein gewöhnliches; die Elektroden lagen in eingeschliffenen Vertiefungen.

[6] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I, 357, 1888.

Kristall umgebende Hof, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen, wie Fig. 347 *B a* u. *b* andeutet, Skelettbildung veranlassen würde, etwa durch Bewegung der Flüssigkeit an der wachsenden Spitze verdrängt wird, so daß die übersättigte Lösung dort direkt mit dem Kristall in Berührung kommt und sich infolge der Verschiedenheiten der Oberflächenspannung auf dem Kristall ausbreitet (Fig. 349 *a* und *b*). In der Regel entstehen aber dabei nicht Trichiten, sondern höckerartige Auswüchse, wie Fig. 344 für einen aus Lösung in Benzol sich ausscheidenden Kristall von Phenylchinolin zeigt. Vermutlich beruht hierauf auch das Überwachsen einer Kristallfläche durch Lamellen von den Kanten her, wie es Fig. 343 für einen Alaunkristall nach Klocke[1] darstellt.

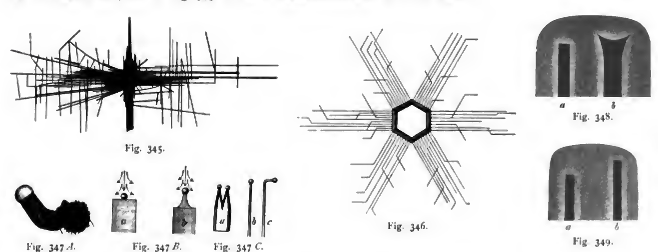


Fig. 345. Fig. 346. Fig. 348. Fig. 349.

Fig. 347 *A*. Fig. 347 *B*. Fig. 347 *C*.

Durch die dargelegten Versuche und Erklärungen hielt ich die Skelettbildung für eine nach Ursache und Verlauf vollkommen aufgeklärte Erscheinung. In neuester Zeit sind indes doch wieder Bedenken dagegen geltend gemacht und andere Deutungen versucht worden.

So sagt Vater[2]:

»Wenn auch die Kristalliten mit den Kristallen die fundamentale Eigenschaft der Wachstumsfähigkeit teilen, und beide Formenreihen durch die allmählichsten Übergänge miteinander verbunden sind, so halte ich doch im Gegensatz zu O. Lehmann den Zustand der krummflächig umgrenzten Kristalliten mit jenem der ebenflächig umgrenzten Kristalle nicht für vollkommen identisch. ... Die Kristalliten sind niemals chemisch homogen, sondern stets Molekulargemische verschiedener Substanzen.«

Hiernach wäre also zu erwarten, daß die Skelettbildung bei Salmiak durch fremde Zusätze befördert wird. Tatsächlich ist genau das Gegenteil der Fall. Bereits Geiger[3] und Winckler[4] beobachteten, daß das Kristallisationsvermögen des Salmiaks durch den Eisengehalt sehr befördert wird, so daß statt der federartigen Gebilde, welche reiner Salmiak liefert, isolierte Würfel entstehen[5].

v. Hauer[6] weist darauf hin, daß man Bittersalz in reiner Lösung nur in höchst unvollkommenen, an den Enden ausgezackten Kristallen erhalten kann, daß dagegen ein geringer Zusatz von Borax bewirkt, daß sich Kristalle absetzen, die nicht nur das Zwanzig- bis Dreißigfache an Gewicht aufweisen, sondern geradezu den »Typus dessen bilden, was man unter Schönheit in der räumlichen Begrenzung durch Kristallflächen versteht.«

Allerdings können, wie im folgenden gezeigt wird, fremde Beimischungen Störungen hervorrufen, diese erstrecken sich aber in erster Linie auf die Struktur, nicht auf die Form. Ob wirklich Kristallskelette niemals chemisch homogen sind, wird sich, wenn überhaupt, nur durch genaue chemische Analyse der betreffenden Stoffe erweisen lassen.

Einwendungen, welche auf einer von den bisher besprochenen wesentlich verschiedenen Auffassung des Kristallzustandes beruhen, sind von Quincke vorgebracht worden.

[1] Klocke, Neues Jahrb. f. Min. 1871, 369.
[2] Vater, Zeitschr. f. Kryst. 27, 505, 1896.
[3] Geiger, Rep. f. Pharm. 13, 422, 1822.
[4] Winckler, Rep. f. Pharm. 67, 155, 1839.
[5] Siehe Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 145, 1892.
[6] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik. I, 371, 1888.

Quincke[1] ist der Meinung, daß beim Wachstum der Kristalle stets eine ölige Flüssigkeit zugegen sei, welche Tröpfchen (Globuliten) bilden und unsichtbare Überzüge und Schaumstruktur erzeugen kann und dadurch überhaupt das Wachsen der Kristalle veranlaßt, welches ohne sie nicht stattfinden könnte. Er betrachtet die Kristalle als eine Art erstarrter Schaummassen, wie es z. B. die sog. Pharaoschlangen sind, die durch das Erhitzen von Emser Pastillen auf brennender spiritusgetränkter Zigarrenasche entstehen, wobei die gebildete geschmolzene Zuckermasse durch die aus dem Natronbikarbonat freiwerdende Kohlensäure schaumig aufgetrieben wird und schließlich verkohlt und erstarrt[2].

Quincke selbst äußert sich:

»Jedes Salz gibt mit Wasser zwei Lösungen[3]; eine große Menge salzarmer Lösung *B*, die gewöhnliche Salzlösung und eine kleine Menge salzreicher Lösung *A*, ähnlich wie wir es später bei Lösungen der Kolloide in Wasser kennen lernen werden.

Die beiden wässerigen Lösungen desselben Salzes, die salzreiche *A* und die salzarme *B*, haben an ihrer gemeinsamen Grenze eine Oberflächenspannung *AB*, ebenso wie die kolloidreiche und kolloidarme Lösung eines Kolloids in Wasser. Zwischen gewöhnlichen Lösungen und kolloidalen Lösungen gibt es alle möglichen Übergänge. Sie unterscheiden sich nur durch die Menge Salz oder Kolloid, welche in der konzentrierten Lösung *A* und der verdünnten Lösung *B* enthalten ist, und durch das Verhältnis dieser Mengen. Aus der salzreichen Lösung *A* des Salzes in Wasser scheiden sich die festen Kristallmassen ab. Diese ölartige Flüssigkeit *A* bildet zuerst flüssige, zusammenhängende Blasen oder Schaumwände, die später erstarren bei weiterem Wasserverlust, ebenso wie ihr Inhalt. »Kristalle sind erstarrte Schaummassen«....

»O. Lehmann hat das Wachstum der Kristalle erklärt durch die Ausbreitung der konzentrierten Salzlösung auf der Oberfläche der schon gebildeten Kristallflächen, welche die salzärmere Lösung von dieser Oberfläche verdrängt[4]. Er hat ferner auf das auch schon von Frankenheim beobachtete, zuweilen sehr regelmäßige Pulsieren im Wachstum der Kristalle hingewiesen und den Einfluß kleiner Luftblasen am Ende langgestreckter Kristalle auf das Wachstum derselben bemerkt. Die Flüssigkeit von geringerem Salzgehalt, welche Salz an die Kristallfläche abgegeben hat, breitet sich an der Oberfläche der Luftblase aus, wird dadurch von der Kristallfläche fortgeführt und durch übersättigte Salzlösung ersetzt und damit der Kristallfläche neues Baumaterial zugeführt«....

»Mit der ölartigen Flüssigkeit *A* sind die erstarrten Schaumwände oder Kristallflächen überzogen, und auf ihnen wird sich weniger konzentrierte Salzlösung um so leichter ausbreiten, je konzentrierter sie ist, entsprechend den Beobachtungen von O. Lehmann.

Wenn neue Kristallmassen sich anlagern, so fließt die Flüssigkeit *A* mit den Schaumwänden von *A*, die Flüssigkeit *B* mit dem aus Flüssigkeit *B* bestehenden Inhalt der Schaumzellen zusammen. Beide können bei weiterer Wasserabgabe erstarren. Übrigens können der Natur der Grenzflächenspannung entsprechend die Flüssigkeiten *A* und *B* ihre Rolle bei der Schaumbildung vertauschen, und es können auch die Schaumwände aus salzarmer Flüssigkeit *B* und der Inhalt der Schaumzellen aus salzreicher Flüssigkeit *A* bestehen.

Die Grenzflächenspannung der, vielleicht unsichtbaren Schaumwände gegen die umgebende Flüssigkeit kann durch kleine Mengen fremder Beimengungen stark geändert werden, ebenso deren Viskosität und Erstarrungstemperatur. Damit wird sich der Neigungswinkel der ungleich zusammengesetzten Schaumwände und die vorübergehende Form ändern, in welcher die Zellen erstarren vor Erreichung des durch die Oberflächenkräfte bedingten Gleichgewichtszustandes.

Dadurch wird es verständlich, daß kleine Beimengungen die Kristallwinkel eines Salzes ändern (Frankenheim), daß wässerige Bittersalzlösung bei Gegenwart von Borax gute Kristalle, ohne Borax verkümmerte Kristalle liefert (von Hauer); daß Kochsalz in Würfeln und bei Gegenwart von Harnstoff in Oktaedern aus wässerigen Lösungen sich abscheidet (O. Lehmann). Sehr kleine Mengen fremder Substanzen genügen, sind aber notwendig, um den unsichtbaren Schaumwänden die betreffenden Neigungswinkel zu geben, die die Ausbildung einer bestimmten Kristallform möglich machen oder erleichtern.« ...

---

[1] Quincke, Ann. d. Phys. 7, 31, 1902, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 5, 102, 1903; Ann. d. Phys. 13, 217, 1904.

[2] Einem Zeitungsbericht entnehme ich, daß sich der Wiener Neurologe Prof. Dr. Benedikt bei einem Vortrage in der Gesellschaft der Wiener Ärzte (1903) über angebliche Entdeckung von Zellenbildungen in Kristallen durch Dr. Schrön in Rom in folgenden Worten geäußert hat: »Nachgewiesen zu haben, daß es sich hier (Kristallisation von 64 verschiedenen Salzlösungen und bei verschiedenen Gesteinen) um eine Struktur im Sinne der lebenden Gewebe handle, scheint mir das unsterbliche Verdienst von Schrön zu sein, seine Methode hat den Sieg über enorme Schwierigkeiten davongetragen«.

[3] Richards und Archibald (Beibl. 26, 927, 1901) versuchten durch sorgfältige photographische Aufnahmen nachzuweisen, daß nicht unter allen Umständen die Bildung von Kristallen mit Tröpfchenausscheidung verbunden ist.

[4] Dies trifft nur für gewisse Trichiten zu, wie auf S. 118 näher ausgeführt wurde (Fig. 349).

Ähnliche Formen von Dendriten oder Kristallskeletten, wie sie beschrieben wurden, hat schon O. Lehmann durch Alkohol aus wässerigen Lösungen abgeschieden oder beim Kristallisieren heiß gesättigter Lösungen erhalten. Während ich normal angesetzte Seitenäste erhalten habe, hat Lehmann auch schief angesetzte Seitenäste bei Salmiak beobachtet[1]. Bei normal angesetzten Seitenästen bildeten die Hauptstämme einen vierstrahligen Stern, bei schief angesetzten Seitenästen einen sechs- oder achtstrahligen Stern[2]. Normal und schief angesetzte Seitenäste bei Kristallskeletten von Salmiak hat auch Bütschli[3] beobachtet; ebenso Schaummassen und Sphärokristalle.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß zufällige Verunreinigungen die schiefe Neigung der Seitenäste gegen den Hauptstamm herbeigeführt haben, da im allgemeinen Kristalle des regulären Systems Kristallskelette mit normal angesetzten Seitenästen zeigen (z. B. LiCl, CsCl, AgCl, AgJ, $Ba(NO_3)_2$, und metallisches Eisen[4]. Die abgerundeten Kuppen der Nadeln der Seitenäste, die runden Blasen im Hauptstamme weisen auf ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung hin, die aus wässeriger Lösung des Salzes abgeschieden worden ist. Bei Kupfersulfat hatten die Seitenäste eine Neigung zum Hauptstamme, die um 18° und 11° von 90° abwich. Bei Ammoniumsulfat habe ich Neigungswinkel von 45°, und an demselben Tannenbaum Neigungen von 45° und etwa 30° beobachtet. Die Seitenäste und die an denselben verteilten Nadeln waren stets hohle Röhren mit Anschwellungen, runden Kuppen und Querwänden oder mit runden Blasen und Schaumzellen im Inneren. Sie sind also sicher aus ölartiger Flüssigkeit entstanden. Während ein Neigungswinkel von 90° dadurch erklärt ist, daß neue flüssige Schaumwände sich an schon erstarrte ältere Schaumwände ansetzen, muß man bei anderen Neigungswinkeln auf Schaumwände mit verschiedener Oberflächenspannung oder verschiedener Erstarrungsgeschwindigkeit schließen; doch müssen darüber weitere Untersuchungen entscheiden.«

Betrachtet man die Fig. 83 S. 31 in Quinckes Abhandlung, hält man dazu den Text, in welchem von »runden Blasen« im Hauptstamme (a) und kugelförmigen Blasen in den Seitenästen (b) gesprochen wird, so könnte man zu der Ansicht kommen, Quincke sei zu der dargelegten eigenartigen Auffassung über das Wesen und Wachstum der Kristalle lediglich durch jene bekannte pseudoskopische Täuschung[5], beruhend auf der Verteilung von Licht und Schatten bei den betrachteten Objekten, veranlaßt worden, die manchen des mikroskopischen Sehens ungewohnten Anfänger irreleitet, und die leicht vermieden werden kann, wenn man sich, was Quincke anscheinend nicht getan hat, der oben S. 33 empfohlenen uhrglasförmigen Deckgläser bedient, die ermöglichen, die Objekte während der Betrachtung zum Rollen zu bringen und so nach und nach von den verschiedensten Seiten zu besehen.

Ganz ähnliche Behauptungen wie von Quincke werden indes aufgestellt von einem Mikroskopiker ersten Ranges, von Bütschli, bei dem sicher eine Täuschung hinsichtlich des Gesehenen ausgeschlossen gelten muß, um so mehr, als seine Untersuchungen nicht nur durch subjektive Beobachtung, sondern auch auf mikrophotographischem Wege, unter Anwendung der stärksten Vergrößerungen, durchgeführt wurden[6].

Bütschli sagt bezüglich der an den vorkriechenden Rändern eines Salmiaktropfens auf einem Objektträger sich bildenden Kristalle: »Aus diesen Erfahrungen scheint mir hervorzugehen, daß auch die ursprünglich gebildeten Globuliten des vorkriechenden Randes noch flüssig sein müssen, und daß durch deren Verschmelzung die größeren im Moment ihrer Bildung gleichfalls noch flüssigen Gebilde entstehen.« An anderer Stelle (S. 109) heißt es bezüglich der Kristallskelette des Salmiaks: »Während nun diese Axialgebilde zum Teil ganz solide sind, sind andere entschieden hohl, indem in ihrem Zentrum bei tiefer Einstellung ein dunkler Kern auftritt, um welchen die Schichtung konzentrisch verläuft. Die genauere Untersuchung, namentlich auch die der Bilderzeugung durch solche Kerne, hat nun ergeben, daß es sich in den meisten Fällen um halbkugelige Hohlräume handelt, welche von der unterliegenden Glasfläche aus in die Axialgebilde eingeschlossen sind. Bei ineinander geflossenen Axialgebilden sieht man zuweilen auch, daß diese Hohlräume ebenfalls untereinander zusammenhängen.« In diesem Fall ist nicht daran zu zweifeln, daß die beobachteten Gebilde hohle waren, doch vermag ich den aus den Beobachtungen gezogenen Schlüssen über die Existenz von Globuliten aus Salmiak durchaus nicht beizustimmen, die Erscheinungen dürften sich vielmehr in der Weise erklären, wie ich es bereits in meiner ersten Arbeit versucht und durch Figuren erläutert habe[7], d. h

---

[1] Zur besseren Orientierung gebe ich auf Taf. XXXIX Fig. 5 eine Mikrophotographie von Salmiakskeletten, aus welcher ersichtlich ist, daß Quinckes Beobachtung, daß nur rechtwinklig angesetzte Seitenäste auftreten sollen, nicht zutrifft.

Die nähere Untersuchung, unter welchen Bedingungen solche schiefe Skelette entstehen, hat ergeben, daß sich in sehr heißen Lösungen fast ausschließlich rechtwinklige Skelette bilden, in nur mäßig warmen schiefwinklige. Die ersteren scheinen einer anderen Modifikation anzugehören, welche aber wie die zweite in Würfeln des regulären Systems kristallisiert.

[2] O. Lehmann, Molekularphysik I, 327, 332, 615. Fig. 146, 153—155, 615, 1888. Zeitschr. f. Kryst. I. 157, 1877, Taf. XIX, Fig. 5—6.

[3] O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, S. 107, Fig. 31—34, Taf. V, Fig. 3, 5, 8. Leipzig 1898.

[4] O. Lehmann, Molekularphysik I, 671; II, 549; I, 745, 482, 792. 1888—1889.

[5] Siehe A. Wilke, Über komplementäre Raumvorstellungen. Prometheus 14, 1, 1902.

[6] O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig, Engelmann, 1898, S. 106.

[7] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 488, 1877. Taf. XXII. Fig. 67 a u. b und 68 a u. b.; vgl. auch Molekularphysik 1, 344. 1888

als Wirkungen der sogenannten Kristallisationskraft, welche die Kristalle während des Wachstums zu heben sucht.

Bütschlis Untersuchungen erstrecken sich übrigens auf eine große Reihe von Fällen, er faßt seine Ergebnisse in folgender Weise zusammen[1]:

»In zahlreichen Fällen unterliegt es gar keinem Zweifel, daß es sich um kämmerige Hohlräumchen von wabenartiger Bildung in der Substanz handelt. . . . Es wird sehr schwer sein, für diese Neigung der Globuliten zu maschiger Gruppierung unter Einschluß von Hohlräumchen eine Erklärung zu finden, doch beobachtete ich gelegentlich beim Eintrocknen von in Wasser stark verteiltem Karmin oder Stärkekörnchen, daß auch diese eine große Neigung haben, sich zu feinen Maschennetzen zusammen zu ordnen. . . . Die Hohlraume der auf diese Weise vermuteten entstehenden Strukturen sind nach dieser Auffassung anfänglich mit einer gesättigten Lösung der Substanz erfüllt, welche bei der Austrocknung schließlich verdunstet, wobei die gleichfalls in Form feinster Globuliten verbleibende gelöste Substanz zur weiteren Verstärkung des die Hohlräumchen trennenden Gerüstes beitragen wird. . . . Ob wir berechtigt sind, eventuell auch analoge Vorgänge bei der Kristallisation aus Lösungen anzunehmen, d. h. eine Art von Erstarrung der zuerst flüssig ausgeschiedenen Substanz, welche etwa wie bei der Eintrocknung von Kollodium oder Schellacklösung zu wabigen Strukturen führt, läßt sich vorerst weder bejahen, noch unbedingt verneinen«[2].

3. Sphärokristalle.

Die Änderungen im Wachstum der Kristalle, welche durch Aufnahme fremder Stoffe hervorgerufen werden, beziehen sich, wenn es sich nur um minimale Mengen von Beimischungen handelt, merklich nur auf den sogenannten Habitus und die Dimensionen, welche die Kristalle annehmen. Insofern die Aufnahme fremder Stoffe von der Temperatur, dem Grade der Übersättigung, also der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, und ähnlichen Umständen abhängt, läßt sich erwarten, daß alle diese Umstände auch den Habitus der Kristalle beeinflussen werden, was auch tatsächlich zutrifft.

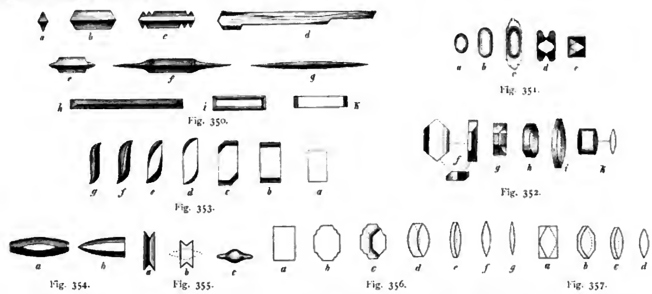


Fig. 350. Fig. 351. Fig. 352. Fig. 353. Fig. 354. Fig. 355. Fig. 356. Fig. 357.

Die Figg. 350—357 zeigen verschiedene Beispiele solcher Habitusänderungen, nämlich Fig. 350 bei Phtalsäure, Fig. 351 bei α-Quecksilberdinaphtyl, Fig. 352 bei Amidoazobenzol, Fig. 353 bei wasserhaltiger Phtalsäure, Fig. 354 beim Silbersalz des Nitroorthokresols, Figg. 356 und 357 bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan, Fig. 355 bei Paraquecksilberditolyl[3]. Ob in diesen Fällen tatsächlich eine Verunreinigung die Ursache der verschiedenen Ausbildungsweisen ist, wurde noch nicht näher untersucht und kann daher nur vermutet werden.

[1] O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig, Engelmann 1898, S. 141.

[2] Ich selbst bin der letzteren Ansicht, denn die Kristallbildung bei enantiotroper Umwandlung, Sublimation usw. widerspricht der ersteren. Zur Annahme der hypothetischen Globuliten Bütschlis und Quinckes weniger die Beobachtung der Kristallbildung geführt hat, als das Streben, eine einfache Erklärung der Konstitution der Organismen zu finden. Wenn nun auch häufig die einfachste Erklärung die richtigste ist, so wäre es durchaus verfehlt, allgemein Einfachheit und Richtigkeit zu identifizieren.

[3] Näheres in O. Lehmann, Molekularphysik I, 305, 1888.

Den ersten durchaus sicheren Fall der Beeinträchtigung des Kristallwachstums durch fremde Beimischungen, welcher weiter unten noch näher besprochen werden soll, beobachtete ich bei Mischungen von Salmiak mit Kupferchlorid[1]. Die Fig. 9 Taf. XXXIX zeigt die Anlagerung des Salmiak-Kupferchloriddoppelsalzes an Salmiakkristalle, die Fig. 11 Taf. XXXIX die durch das Doppelsalz bedingte Störung der nadelförmigen Kupferchloridkristalle.

Ein sehr instruktives Beispiel der Wirkung von Verunreinigungen beobachtete ich weiter bei Zusatz von salzsaurem Chrysoidin zu Tetramethylammoniumjodid. Auf der Oberfläche der wachsenden Kristalle des letzteren Salzes bilden sich, wie Fig. 358 zeigt, höckerartige Auswüchse, welche sich immer mehr verjüngen, zugleich auch immer intensiver gelb färben (während die reine Substanz farblos ist), und schließlich in nadelartige Kristalle von gleicher Färbung wie das intensiv rotgelbe Chrysoidinchlorhydrat auslaufen.

In ähnlicher Weise ist wohl der in Fig. 359 dargestellte an einem Würfel von Chlorkalium, welcher in pottaschehaltiger Lösung wuchs, angesetzte haarförmige Fortsatz (Trichit) entstanden, dessen Ende sich schließlich, wie Fig. 359 *c* zeigt, knopfartig verdickte, so daß schließlich zwei miteinander verbundene Kristalle entstanden, wie sie in Fig. 360 nach einer Photographie dargestellt sind.

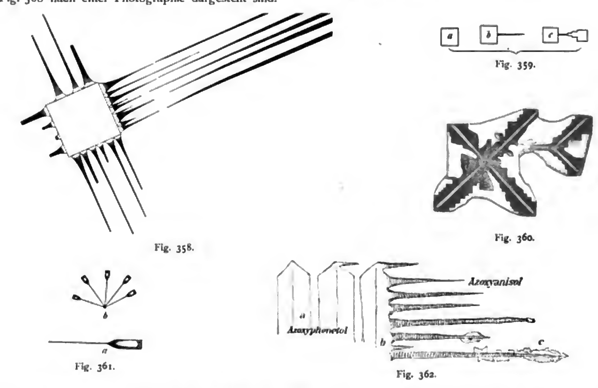


Fig. 358. Fig. 359. Fig. 360. Fig. 361. Fig. 362.

Ebenso gehört wohl hierher die Bildung der in Fig. 361 *a* u. *b* dargestellten Trichiten von Metatoluylendiamin, deren Enden wohl aus dem Grunde in so eigentümlicher Weise knopfförmig verdickt sind, weil die Substanz hemimorph kristallisiert, und die Wachstumsgeschwindigkeit am gerundeten Ende sehr gering ist.

Fig. 362 zeigt den Einfluß einer Beimischung von Azoxyanisol zu Azoxyphenetol bei Kristallisation aus Methylenjodid[2], auf welchen schon S. 77 hingewiesen wurde.

In Fig. 10 Taf. XXXIX ist ein Kristall von Phtalsäure dargestellt, welcher sich mit haarförmigen Kristallnadeln von Safranin in paralleler Stellung bedeckt hat. Fig. 16 zeigt einen mit wenig Gentianaviolett gefärbten und dadurch gestörten Mekonsäurekristall, Fig. 12 einen Kristall derselben Substanz, welcher durch Aufnahme von viel Farbstoff alle Regelmäßigkeit verloren hat; sämtlich in Photographien nach der Natur.

Die Existenz der Trichiten und die Tendenz der trichitisch ausgebildeten Kristalle, sich zu krümmen, wurde zuerst bei Gesteinsuntersuchungen wahrgenommen. Schon 1862 hatte H. Fischer die innere Beschaffenheit des Pechsteins näher untersucht, und bald folgten dann die bahnbrechenden Arbeiten von Zirkel (1866), welcher zuerst das Wort Trichit gebraucht, und von Vogelsang[3].

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 489, 1877.

[2] Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. 41, 534, 1890.

[3] Vogelsang, Philosophie der Geologie und mikroskopische Gesteinsstudien. Bonn 1867.

Zirkel sagt[1]:

›Ebenfalls weit verbreitet . . . erscheinen in den glasigen Gesteinen lange und außerordentlich dünne (bis zu 0,0005 mm) Kristalle, welche einem schwarzen Haar überaus ähnlich sehen. . . . Wegen der angedeuteten Ähnlichkeit seien diese Kristalle auf den folgenden Blättern kurzweg als Trichite bezeichnet. . . . Die Krümmung ist bald leichter, bald stärker, fast $^3/_4$ eines Kreises beschreibend, bald schleifenförmig, selbst nahezu 8-ähnlich. Manche Trichite sind unter scharfen Winkeln mehrfach zickzackartig oder blitzähnlich geknickt, dann wieder gerade gezogen oder einfach krumm gebogen, auch stellenweise in einzelne hintereinander liegende kurze Glieder (wie auch bei den

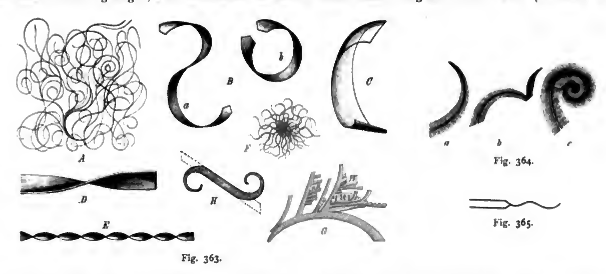


Fig. 363.

Fig. 364.

Fig. 365.

Beloniten der Fall) aufgelöst, dann wieder als zusammenhängender Strich sich fortsetzend. So absonderlich gestaltete, gewundene und verdrehte Trichite liegen hier isoliert in der Glasmasse, dort ist eine ganze Menge derselben mit einem Ende verbunden, während die anderen Enden nach allen Richtungen geschweift sind. Sehr häufig sind dieselben um ein opakes, dickes schwarzes Korn, wohl Magneteisen, versammelt, und es zeigen sich Gestalten, die mit einer vielbeinigen Spinne manche Ähnlichkeit haben; mitunter sind auch noch die einzelnen Haare mit kleinen, schwarzen Körnchen besetzt. Die so gewundenen Trichite sind übrigens an ihren Enden nicht in eine Spitze ausgezogen, sondern endigen plötzlich mit derselben Dicke. Bei sehr starker Vergrößerung sieht man, daß die Seitenränder der Trichite bisweilen fein wellig gewunden sind. Diese ungemein sonderbaren Gestaltungen sind bei Gebilden, deren Kristallnatur kaum zweifelhaft sein kann, recht merkwürdig. Im allgemeinen scheint es, daß die Trichite sich weit mehr in farblosen oder ganz leicht grauen als in grünlichen Gläsern finden.‹

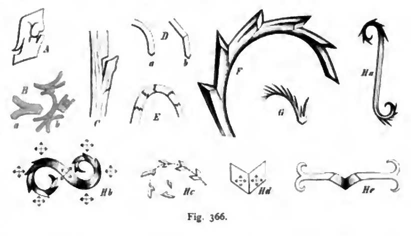


Fig. 366.

Fig. 363 zeigt einige von mir selbst (bei Kristallisation von Lösungen) beobachtete Trichiten, nämlich: *A* Chromchlorid mit Quecksilberchlorid, *B*, *a* und *b* Isohydrobenzoinbiacetat, *C* Zimmtsäure, *D* Kalibichromat mit Zusatz von Chlorkalium, *E* Carbostyril, *F* Dinitroparakresolanilin, *G* kohlensaures Kali, *H* Dioxychinonparadicarbonsäureester, und Fig. 364 *a*, *b*, *c* Schwefel aus amorphem Schwefel kristallisierend[2].

Durch Verdickung gekrümmter Trichiten können große Kristalle mit gekrümmten Flächen entstehen, wie sich solche nicht selten in der Natur finden, z. B. bei Steinsalz, wie schon oben erwähnt wurde.

[1] Zirkel, Pogg. Ann. 131, 298. 1867.

[2] Näheres in O. Lehmann, Molekularphysik I. 365. 1888.

Die zierlichen Eisblumen an Fensterscheiben, die gewundenen Bergkristalle[1], gebogene Blei- oder Goldkristalle, die verdrehten Antimonitkristalle[2] usw. sind bekannte hierher gehörige Beispiele.

Bei der Verdickung von Trichiten, welche in der Regel nicht gleichmäßig, sondern, wie Fig. 365 nach einer Beobachtung von Dinitroparakresol zeigt, von einem Ende beginnend fortschreitet, tritt im allgemeinen eine ruckweise Geradstreckung derselben ein, was auf das Vorhandensein elastischer Spannungen hinweist. Häufig ist

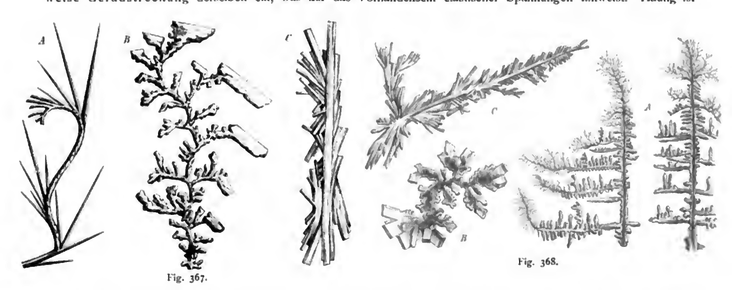


Fig. 367. Fig. 368.

indes die Geradstreckung nur auf kurze Strecken möglich, so daß Sprünge und Risse auftreten, welche zur Entstehung verzweigter Bildungen Anlaß geben, wie solche nach eigenen Beobachtungen in Fig. 366 dargestellt sind. Es bedeuten *A* Phtalophenon, *B* Isohydrobenzoinbiacetat, *C* Phtalsäure, *D* und *G* Resorcin, *E* Tribenzhydroxylamin, *F* Tetramethylammoniumchlorid, *H*, *a*—*e* Dioxychinonparadicarbonsäureester.

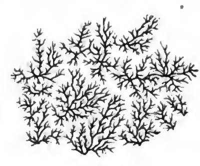


Fig. 369

Ferner sind dargestellt in Fig. 367 *A* Phtalsäureanhydrid, *B* Silbernitrat, *C* Kupferchlorid mit Chlorzink, Fig. 368 *A* salpetersaurer Baryt, *B* Natronsalpeter, *C* Gips, Fig. 369 übermangansaures Kali[3].

Bei fortgesetzter Beimischung fremder Stoffe (Farbstoffe) werden diese Strukturstörungen oft sehr eingreifend und bewirken eine völlige Aufblätterung des Kristalls in dünne Lamellen oder Zerfaserung in sehr feine Trichiten[4].

Vermutlich wird durch näheres Studium dieser Strukturstörungen noch manche Aufklärung über den Bau der Kristalle oder die Verteilung der Molekularkräfte an ihrer Oberfläche zu gewinnen sein. Ich schließe dies namentlich daraus, daß die Störungen im allgemeinen bei Anwendung verschiedener fremder (färbender) Substanzen verschiedene sind, z. B. für einen Stoff Aufblätterung in Lamellen, für einen zweiten Bildung feiner Trichiten zur Folge haben.

Besonders auffallende Einflüsse dieser Art beobachtete ich bei folgenden Gemengen:

1. Succinamid mit Vesuvin, Methylorange, Chrysoidin, Pikrinsäure, Pikraminsäure, Chinon, Methylenblau, Modebraun und Isatin.

2. Sulfocarbamid mit Chrysoidin, Indulin, Phosphin, Fuchsin, Alkaliblau, Kongorot, Aloesäure, Purpurin, Santalin, Bordeauxrot, Anilinbraun und namentlich Hofmannsviolett mit Modebraun.

3. Bernsteinsäure mit Drachenblut, Aloesäure und Chinin.

4. Mekonsäure mit Karthaminsäure, Frangulinsäure, Chrysoidin, Pikraminsäure, Alkaliblau, Safranin, Alizarin, Granatbraun und Methylenblau (mit letzterem sehr dunkel gefärbte Auswüchse).

5. Hippursäure mit Korallin, Rosolsaure, Fluorescein und Indulin.

[1] Reusch, Zeitschr. f. Kryst. 8, 93, 1884; G. Tschermak, Wien. Ber. 61, 365, 1894.
[2] L. Bombicci, Zeitschr. f. Kryst. 13, 306, 1887 und 34, 291. 1901.
[3] Näheres in O. Lehmann, Molekularphysik I, 383, 1888.
[4] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 553, 1891.

6. **Phtalsäure** mit Marineblau, Purpurin, Santalin, Rosolsäure, Aloesäure, Gummigut, Drachenblut und Phosphin (mit letzterem aus gelatinehaltiger Lösung dunkel gefärbte Auswüchse).
7. **Mesakonsäure** mit Safranin, Phosphin, Santalin, Indulin, Methylviolett und Alkaliblau.
8. **Papaverin** mit Rosolsäure, Aurantia, Fluorescein und Aloesäure.
9. **Schwefelsaures Chinin** mit Indulin und Chrysoidin.
10. **Anilsäure** mit Pupurin, Bismarckbraun und Safranin.
11. **Veratrinsäure** mit Kongorot, Fuchsin und Malachitgrün.
12. **Protocatechusäure** mit Indulin.

Anscheinend sind die Strukturstörungen im wesentlichen identisch mit denjenigen, welche man auch bei rascher Kristallisation aus schlechten oder eingedickten Lösungsmitteln beobachtet[1], man kann also annehmen, daß wohl die eigentliche Ursache stets die gleiche ist.

Die Figg. 16 u. 17 Taf. XXXIX zeigen Mekonsäurekristalle, von welchen der erste durch Beimischung von wenig, der letztere durch Beimischung von viel Gentianaviolett gestört ist.

Fig. 370, 1 deutet die mit steigender Farbstoffaufnahme steigende Deformation einer rechteckigen Tafel von Mekonsäure aus gelatinehaltiger, mit Malachitgrün gefärbter Lösung an.

Fig. 2 zeigt einen beiderseits zugespitzten Mekonsäurekristall aus verdünntem Alkohol mit etwas Butylalkohol und Phenylblau kristallisierend. Fig. 3 Mekonsäure mit Santalin und Marinblau gefarbt. Fig. 4 Phtalsäure aus wässeriger Lösung mit Santalin sich ausscheidend; Fig. 5 Phtalsäure mit Mekonsäure und Malachitgrün; Fig. 6 Hippursäure mit Purpurin; Fig. 7 Sulfoharnstoff mit Modebraun; Fig. 8 Papaverin (hemimorph) mit Gentianablau (einseitiges Hervortreten von Lamellen); Fig. 9 Papaverin mit Fluorescein (sehr deutlich die Einseitigkeit der Strukturstörung bei hemimorphen Substanzen zeigend).

Eine besondere eigenartige Erscheinung wurde bei Succinamid mit Purpurin beobachtet. Die sich bildenden Kriställchen erfüllten ein scharf abgegrenztes, sich allseitig wie ein Sphärokristall ausbreitendes Gebiet, obschon sie völlig voneinander getrennt schienen. Offenbar waren sie verbunden durch unsichtbar feine, strahlenartig sich ausbreitende Trichiten und waren entstanden durch plötzliche Verdickung derselben[2].

Denkt man sich die trichitische Zerfaserung oder Aufblätterung immer weiter fortgesetzt, so entstehen im allgemeinen Gebilde von der Form eines **Doppelpinsels** oder **Doppelknopfes** und schließlich radialfaserige Kugeln, sog. **Sphärokristalle**, wie dies in Fig. 375 bis 379 nach einer Beobachtung bei **Chinolyl**[3] darzustellen versucht ist. Andere Beispiele sind dargestellt in den Figg. 371—374.

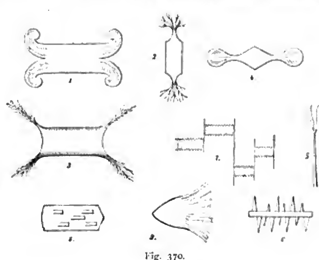


Fig. 370.

Es bedeuten: Fig. 192 *A* Nitrometachlornitrobenzol, *B* Chlorzink mit Kadmiumchlorid, *C* Dinitroparakresol, *D* chromsauren Strontian, *E* Gips, *F* Chlorblei, *G* Isohydrobenzoinbiacetat, *H* schwefelsaures Blei, *J* Benzanisbenzhydroxylamin, *K* Wachs, Fig. 372 *B* Triphenylmethan, *C* Amidoazobenzol, Fig. 373 und 374 pyroantimonsaures Natron.

Sehr schöne sphärolitische Bildungen, und zwar gleichzeitig von zwei verschiedenen Modifikationen, erhält man aus rasch abgekühlten, mit Kolophonium verdickten Schmelzen von Benzoin (Fig. 20 Taf. XXXIX). Zwischen gekreuzten Nikols zeigen solche Sphärokristalle ihrer Konstitution entsprechend ein schwarzes Kreuz, welches beim Drehen des Präparats stehen bleibt und bei Parallelstellung der Nikols in ein weißes Kreuz übergeht. Bei geeigneter Dicke zeigen sich außerdem konzentrische farbige Ringe. Eines der schönsten Beispiele für diese Farbenerscheinungen bildet **Cholesterylacetat** aus der fließend-kristallinischen Modifikation erstarrend (Taf. XXXIX Fig. 15 und 17)[4], ferner **Cholesterylpropionat**, auf welches schon auf S. 44 hingewiesen wurde.

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 479, 1877 und Molekularphysik, I, 354 u. ff.
[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 70, 1894.
[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 18. 459. 1890.
[4] Daß hier Sphärokristalle entstehen, beruht wahrscheinlich darauf, daß die fließend-kristallinische Masse durch beigemischte isomere Stoffe verunreinigt ist.

In einer Rezension des bekannten Werkes von H. Rosenbusch: »Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien« (1886) erklärt sich Cohen gegen den Gebrauch des Wortes »Sphärokristalle«. Er schreibt: »die Bezeichnung Sphärokristall für solche homogene radialfaserige Sphärolithe, welche als den Trichiten genetisch und morphologisch nahestehende Wachstumsformen anzusehen sind, scheint dem Referenten eine nicht glückliche zu sein, da es sich doch nicht um einen Kristall, sondern um ein Kristallaggregat handelt[1].«

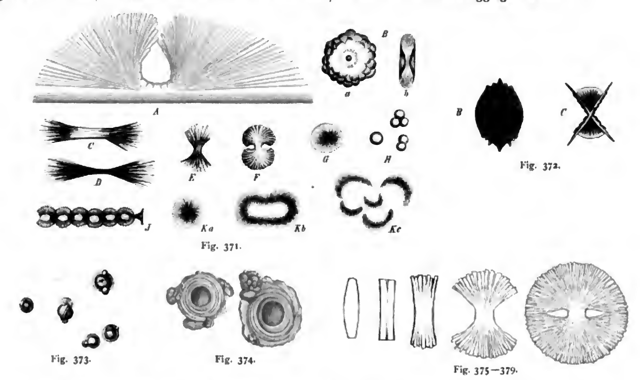


Fig. 371.

Fig. 372.

Fig. 373.

Fig. 374.

Fig. 375—379.

Vater[2] stimmt diesen Einwendungen bei. Er bemerkt:

»Da ich, wie oben bemerkt, in den Kristallen und den Kristalliten zwei Formenreihen sehe, welche trotz ihrer Übergänge voneinander geschieden werden müssen, so möchte ich an Stelle von »Sphärokristalle« die Bezeichnung »Sphärokristallit« vorschlagen. Diese letztere Bezeichnung würde auch den von Cohen hervorgehobenen Widerspruch mit den Thatsachen nicht besitzen, daß streng genommen die Sphärokristalle genannten Gebilde (wenn man sie überhaupt als Kristalle deutet) als Aggregate, nicht als Einzelkristalle betrachtet werden müssen«.

Meiner Ansicht nach ist es allerdings im Prinzip nicht unzulässig, unreine Kristalle als Kristalliten zu bezeichnen, da es aber in der Natur keine absolut reinen Kristalle gibt, wäre dann das Wort Kristall auf wirklich vorkommende Erscheinungen überhaupt nicht mehr anwendbar. In dieser Hinsicht entscheidet also der herrschende, unabänderliche Sprachgebrauch gegen die Bezeichnung Kristalliten, denn unter Kristallen versteht man wirklich vorkommende Körper.

Daß auch Quincke und Bütschli bezüglich der Sphärokristalle durchaus andere Ansichten haben, ist nach dem, was oben über die Auffassung der genannten Forscher berichtet wurde, wohl selbstverständlich. Quincke[3] sagt:

»Sphärokristall soll ein rundes Gebilde heißen, welches zwischen gekreuzten Nikolschen Primen ein dunkles Kreuz zeigt, parallel den Hauptschnitten derselben, im Azimut 0° und 90°.

Es sind zwei Klassen von Sphärokristallen zu unterscheiden:

1. Sphärokristalle, bei denen eine Reihe ähnlicher Kristallnadeln radial angeordnet liegen, ähnlich einer Kristalldruse.

2. Sphärokristalle, welche aus radial angeordneten Blasen bestehen.«

Nach Bütschli[4] zeigen Tröpfchen von flüssigem Schwefel zwischen gekreuzten Nikols sehr schöne schwarze

[1] Näheres in O. Lehmanns Molekularphysik I, 385, 1888.

[2] Vater, Das Wesen der Kristalliten. Zeitschr. f. Kryst. 27, 509, 1896.

[3] Quincke, Drud. Ann. 7, 737, 1902.

[4] Bütschli, Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels. Leipzig 1900, S. 4.

Kreuze, falls sie an der Unterseite eines Deckglases hängen, lediglich infolge der von ihm als »Oberflächenpolarisation« bezeichneten Erscheinung, d. h. infolge der Polarisation des Lichtes durch Reflexion und Brechung an der Oberfläche, wie bei einem Glasplattensatz. Nach Quinckes[1] Definition sind Anhäufungen solcher Tröpfchen Kristalle, und zwar, da ihr Aggregatzustand unzweifelhaft der flüssige ist, flüssige Kristalle. Diese Quinckeschen flüssigen Kristalle sind also sehr wohl von den von mir untersuchten zu unterscheiden; es sind nach meiner Ansicht lediglich Truggebilde, die mit den von mir untersuchten flüssigen Kristallen, abgesehen von Äußerlichkeiten in optischer Hinsicht, nichts gemein haben. Weiter sagt Quincke:

»Die von Frankenheim[2], O. Lehmann[3] u. a. beobachteten gekrümmten und wellen- oder schraubenförmigen Kristalle sind meiner Ansicht nach Kristalle, die sich aus ölartiger Flüssigkeit abgeschieden haben und noch die Gestalt der Flüssigkeit in wenig veränderter Form erkennen lassen, aus der sie entstanden sind, wie ich .... ähnliche Erscheinungen bei Kupfersulfat beschrieben habe.

Die Entstehung der Büschel haarförmiger Kristallnadeln oder Trichiten soll nach O. Lehmann[4] durch eine kleine Blase an der Spitze der Nadeln und periodische Ausbreitung (dort Kontaktbewegung genannt) begünstigt werden, indem ruckweise Flüssigkeitsströmungen auftreten.

Bei den Trichiten von Styphninsäure zeigen die Zeichnungen von Lehmann Knicke mit Winkeln von 90° und 120°. Wahrscheinlich war für den ersten Fall ein Teil der Nadeln schon erstarrt, als der andere Teil sich ansetzte, und für den zweiten Fall stießen drei flüssige Wände unter gleichem Neigungswinkel zusammen, von denen später eine Wand abgefallen ist. Wenigstens habe ich ähnliche Bildungen bei Seifenlamellen, Kieselsäurelamellen oder Schaumwänden anderer Substanzen mehrfach wahrgenommen.«

Bütschli[5] äußert sich:

»Eine Folge meiner Vorstellungen vom Aufbau der Sphären und der Kristalle würde sein, daß nicht nur die ersteren, sondern auch die letzteren eine kämmerchenartige feinste Struktur besitzen, die namentlich bei den Kristallen sehr häufig, aber auch bei den Sphären so fein wird, daß sie nicht mehr wahrzunehmen ist. ... Es ließe sich wohl die Frage aufwerfen, ob die von uns für die Sphären und Kristalle beschriebene und, wie wir annehmen, allgemein vorhandene Struktur nicht in einer Beziehung zu den besonderen polariskopischen Eigenschaften dieser Gebilde stehen. ... Wenn in den kristallisierten und nicht kristallisierten Substanzen eine feine Struktur existiert, wie wir sie beschrieben haben, und die wir im allgemeinen als eine feinste Lamellierung mit Abwechslung dichterer und weniger dichter Lamellen auffassen können, so wäre schon aus diesem Grunde notwendig, daß eine innere Polarisation auftritt, welche sich je nach dem Verlauf der Lamellen und ihrer Zwischenwände verschieden erweist.

Bei den optisch inaktiven Kristallen des regulären Systems müßten die Hohlräumchen, respektive die Elemente kugelig oder würfelförmig sein, unter welchen Bedingungen ebenso wenig wie in einer nicht gedehnten Gallerte polarisierende Wirkung auftreten kann. Bei positiven Sphärokristallen müßten die Hohlräumchen radiär gestreckt sein, bei negativen dagegen tangential. Auch bei den doppelbrechenden Kristallen handelte es sich um in verschiedener Richtung ungleich große gestreckte Elemente. ...

(S. 144). »Unsere Erfahrungen drängten daher zu der Überzeugung, daß im allgemeinen eine weitgehende Übereinstimmung im Bau echter sogenannter Sphärokristalle und echter Kristalle besteht. Bei den ersteren handelt es sich im allgemeinen um kugelige hohle Elementargebilde, die sich entweder in regelmäßig konzentrischen Schichten um ein Zentrum gruppieren oder in strahliger Anordnung dieses umgeben, wobei jedoch im letzteren Fall die Elemente auch schon wie bei den Kristallen bestimmt regelmäßige Formen angenommen haben könnten. Bei den Kristallen dagegen ordnen sich die hohlen regelmäßig begrenzten Elementargebilde nach gewissen Gesetzmäßigkeiten zusammen, als deren Resultat sich eben die regelmäßige Kristallform ergibt, im Gegensatz zur Kugelgestalt der Sphärokristalle. ... Diese Auffassung stimmt in gewissem Grade mit der Lehmanns überein, welcher sich einen Sphärokristall durch büschelige oder pinselförmige Verzweigungen eines zentralen kleinen Kriställchens entstanden denkt und daher auch zum Schlusse gelangt, daß ein Sphärokristall gewissermaßen ein Individuum sei.«

(S. 321): »Diese Ansicht steht aber in ganz direktem Gegensatz zu der Meyers, welcher die Drusennatur der Sphären durchaus festhält. Da Meyer sich, wie gesagt, auf Lehmanns Ansicht beruft, so dürfte es sich doch empfehlen, aus dessen Schilderung der Sphärokristalle einen Punkt besonders hervorzuheben, der lautet (Bd. I S. 380), daß »die Oberfläche« (der Sphärokristalle) niemals völlig glatt, sondern stets mit mikroskopischen Rauhigkeiten besetzt ist, den vorragenden Enden der einzelnen Kristallzweige, an welchen sich noch, wenn auch ungemein

[1] Quincke, Drudes Ann. 7, 31, 1902 und 13, 234, 1904.
[2] M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111, 28, 1860.
[3] O. Lehmann, Molekularphysik I, 375, 1888.
[4] O. Lehmann, Molekularphysik I, 355 u. 357, 1888.
[5] Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig, Engelmann, 1898, S. 146.

klein, ebene Fazetten die Flächen des normalen Kristalls vorfinden.« Dies gilt nun ebensowenig für die Stärkekörner, wie für die sonstigen typischen gut entwickelten Sphärokristalle, deren Oberfläche ebenso glatt ist, wie jede normale Kristallfläche, wenn auch gekrümmt.

Lehmann hat eben auch eigentliche Sphärokristalle kaum untersucht, weder die des Inulins, noch die des kohlensauren Kalkes oder anderer Kalksalze; womit zusammenhängt, daß er die typische und charakteristische Schichtenbildung zahlreicher Sphärokristalle nur ganz nebenbei erwähnt (S. 389) nach den Beobachtungen Frankenheims. Übrigens bleibt auch Lehmann in seiner Auffassung der Sphärokristalle nicht konsequent, denn für salpetersauren Baryt und übermangansaures Kali schildert er direkt feine Skelettbildung[1] als sphärokristallinische, was ja auch durchaus gerechtfertigt ist.«

Diese Auffassungen von Quincke und Bütschli habe ich der Vollständigkeit wegen hier erwähnt. Auf eine Beurteilung einzugehen, scheint mir unnötig, denn sie beruhen auf Sätzen, wie der Existenz zweier nicht mischbarer Lösungen eines jeden Stoffes (von denen aber die eine in fast keinem Falle nachgewiesen werden kann) u. dergl., für welche ein Beweis nicht erbracht wurde und eignen sich nicht zur Erklärung der meisten anderen Tatsachen.

4. Definition.

Aus den vorhergehenden Darlegungen folgt, daß kein Grund vorliegt, die Kristalle als Individuen zu betrachten mit einem Wachstumszentrum und von diesen ausgehenden Wachstumsachsen, daß es auch durchaus unzulässig ist, die Begrenzung durch ebene Flächen als notwendiges Merkmal eines Kristalls zu betrachten.

Nicht die bei freiem, ungestörtem Wachstum entstandene äußere Form ist es also, was das Wesen eines Kristalles ausmacht, sondern das, was dieselbe bedingt, die Abhängigkeit des Kristallwachstums von der Richtung, die Anisotropie der Substanz, welche auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß überhaupt alle physikalischen Eigenschaften, welche sich mit der Richtung ändern können, wirklich davon abhängen. Diese sind: die Schubelastizität, die äußere und innere Reibung, die Kohäsion und Adhäsion, die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität die magnetische Permeabilität und die Dielektrizitätskonstante, sowie die davon abhängigen, namentlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit, die Reflexion und die Absorption des Lichtes.

Vom Standpunkte der Molekulartheorie, welche nach allem bisher besprochenen als die einzige zu betrachten ist, welche mit den Tatsachen in befriedigender Übereinstimmung steht, kann man sich von dieser Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung leicht Rechenschaft geben.

Man kann einwenden, die Molekularhypothese sei überflüssig und völlig wertlos, da wir ja für die Existenz der Moleküle keinen direkten Beweis haben. Mit Rücksicht hierauf habe ich in dem Buche »Molekularphysik« sogar das Wort »Molekül« vollständig zu vermeiden gesucht und nur am Schlusse des II. Bandes einige kurze Andeutungen der Molekulartheorie gegeben.

Der Erfolg war der, daß sich die absolute Unentbehrlichkeit der Molekularhypothese herausstellte, insofern selbst die einfache Beschreibung der Erscheinungen, mit welcher sich nach Kirchhoff die Physik befassen soll, ohne sie in manchen Fällen unmöglich ist, und zwar speziell bei Auflösung von Mischkristallen, da diese Beschreibung einen Wortschatz von unendlich vielen Bezeichnungen erfordern würde. Tatsache ist, daß wir z. B. durch Lösung eines Alaunmischkristalles aus Thonerde- und Chromalaun in Wasser dieselbe hellviolette Flüssigkeit erhalten, wie durch Mischung der dunkelvioletten Lösung des Chromalauns einerseits und des farblosen des gewöhnlichen Alauns andererseits. Wie soll nun diese Flüssigkeit genannt werden, wenn die Molekulartheorie nicht vorausgesetzt, sondern die Konstitution als eine einheitliche betrachtet wird: »Lösung des Mischkristalles« oder »Mischung der Lösungen der einfachen Alaune«? Oder soll etwa für sie eine neue ganz selbständige Bezeichnung ersonnen und einfach angegeben werden, daß diese so und so benannte Flüssigkeit auf dem einen oder anderen Wege zu erhalten ist? Scheinbar wäre damit allerdings die Vieldeutigkeit der Bezeichnung beseitigt, allein der Mischungsverhältnisse sind eben in Wirklichkeit unendlich viele, so daß eine einzige neue Bezeichnung durchaus unzureichend wäre, wir müßten schon zur Beschreibung dieses einen Faktums unendlich viele neue Namen erfinden, mit anderen Worten, ohne Beiziehung der Molekularhypothese können wir uns über diesen Fall überhaupt nicht aussprechen[2].

Es ist auch, wie ich[3] an verschiedenen Stellen ausgeführt habe, für die Gültigkeit der unter Anwendung des Molekularbegriffs formulierten Gesetze gezogenen Schlüsse durchaus gleichgültig, ob es tatsächlich Moleküle gibt

[1] Bei Betrachtung der S. 123 wiedergegebenen Figuren wird man erkennen, daß die Ästchen dieser feinen Skelette gekrümmt sind, daß es sich also nicht um einfache Skelettbildungen handelt, bei denen die Struktur des Kristalles einheitlich bleibt, sondern daß hier Strukturstörungen vorliegen. (O. L.)

[2] O. Lehmann, Natur, 1889, Nr. 32.

[3] Siehe z. B. Müllers Grundriß der Physik, 14. Aufl. 1896, S. 50

oder nicht, da diese Gesetze nur aussagen, daß die Naturvorgänge so verlaufen »als ob« sie durch Moleküle, die gewisse Kräfte aufeinander ausüben, veranlaßt würden, so wie man z. B. sagen kann, die Erde bewegt sich um die Sonne so, als ob sie von dieser wie von einem Männchen, das in deren Zentrum steht und an einer an ihr befestigten Schnur zieht, in ihrer Bahn erhalten würde.

Auch Boltzmann spricht sich zugunsten der Molekulartheorie aus, während Mach[1] und Ostwald[2] den entgegengesetzten Standpunkt einnehmen.

Boltzmann[3] sagt:

»Stellt man sich dagegen auf den modernen Standpunkt, welcher von Mach und Ostwald am schärfsten ausgesprochen wurde, daß in der chemischen Verbindung einfach etwas vollkommen Neues an die Stelle der Bestandteile getreten sei, so hat es keine Bedeutung anzunehmen, daß z. B. während der Dissoziation des Wasserdampfes in dem Raume Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig nebeneinander bestünden, sondern man muß konsequent sagen, daß bei niederer Temperatur nur Wasserdampf, bei Zwischentemperaturen etwas ganz Neues vorhanden ist, was endlich bei sehr hohen Temperaturen in Knallgas übergeht.

Die Annahme, daß bei diesen Zwischentemperaturen sich die Energie und Entropie von Wasserdampf und Knallgas addieren, verliert dann jeden Sinn; ohne diese Annahme können aber die Grundgleichungen der Dissoziation weder aus dem ersten und zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, noch aus irgend welchen energetischen Prinzipien abgeleitet werden. Es bleibt also nichts übrig, als dieselben einfach empirisch gegeben zu betrachten.

Es ist keine Frage, daß zur Berechnung der Naturvorgänge die bloßen Gleichungen ohne deren Begründung ausreichen; ebensowenig, daß empirisch bestätigte Gleichungen einen höheren Grad von Sicherheit haben, als die zu ihrer Begründung dienenden Hypothesen. Aber andererseits scheint mir die mechanische Begründung zur Veranschaulichung der abstrakten Gleichungen in ähnlicher Weise förderlich, wie in anderen Fällen die geometrische Konstruktion algebraischer Relationen.«

Stellt man sich nun einen Kristall als Molekularaggregat vor, wie Fig. 380, und würde man z. B. eine Spitze über dieses Aggregat hingleiten lassen, so würde sie augenscheinlich auf den beiden parallelen horizontalen Bahnen denselben Widerstand finden, einen wesentlich anderen dagegen auf der vertikalen oder schiefen Bahn. Man würde also durch den Versuch finden, daß der Betrag der Reibung, den die Spitze erfährt, von der Richtung der Bewegung abhängig ist[4].

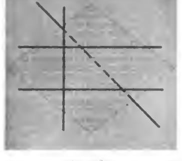


Fig. 380.

Anscheinend mit vollem Recht definiert deshalb Frankenheim[5]:

»Der physikalische Charakter eines Kristalles besteht darin, daß jeder endliche Teil, der von der Oberfläche so weit entfernt ist, daß der Einfluß derselben unberücksichtigt bleiben kann, dem anderen gleicht, daß dafür eine Kraft, die ein Teil des Kristalles übt, nicht abhängig ist von seiner Stellung, sondern ausschließlich von der Richtung, in welcher die Kraft wirkt und mit dieser sich verändert.«

Groth[6] definiert ähnlich:

»Ein Kristall ist ein homogener fester Körper, dessen Elastizität sich mit der Richtung ändert«, und später[7]: »Ein Kristall ist ein homogener anisotroper fester Körper«. Die Form wird gar nicht erwähnt.

Dieser Definition entsprechen aber, so treffend sie auch auf den ersten Blick erscheint, die Kristalle mit Störungen der Struktur, wie die zuletzt behandelten trichitischen und sphärolithischen Bildungen keineswegs.

Ja sogar einfach elastisch deformierte Kristalle wären nicht mehr als Kristalle zu bezeichnen, da durch die Deformation ihre Homogenität gestört ist. Sicher ist dagegen, daß sie ihre Kristallnatur nicht verloren haben können, da sie bei nachlassender Kraft die ursprüngliche Form vollkommen wieder annehmen. Man denke sich z. B. ein zu einem Lampenzylinder zusammengebogenes Glimmerblatt, welches nach Beseitigung der Nieten wieder eine vollkommen ebene Kristalltafel darstellt.

[1] Mach, Populär-wissenschaftliche Vorlesungen, Leipzig 1896, 219.

[2] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 305, 1895.

[3] Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig, 1896, S. 211. Siehe auch V. A. Julius, Der Äther, deutsch von Siebert, Leipzig 1902, S. 6.

[4] Eine Zusammenstellung der neuesten Ergebnisse der Kristallstrukturtheorie gibt in Anlehnung an das Schoenfließsche Buch »Kristallsysteme und Kristallstruktur« H. Hilton in seiner Mathematical Crystallography, Oxford, Clarendon Press, 1903.

[5] Frankenheim, Pogg. Ann. 97, 354, 1856.

[6] Groth, Pogg. Ann. 157, 122, 1876.

[7] P. Groth, Phys. Krystallographie, 3, 245, 1895.

Liebisch[1] unterscheidet deshalb ausdrücklich zwischen homogenen und inhomogenen Kristallen, gibt also damit zu, daß ein Kristall auch inhomogen sein kann.

Auch Retgers ist derselben Ansicht. Er sagt:

»Die Homogenität ist durchaus keine Bedingung für den Begriff ‚Kristall'. Ein Kristall kann strotzen von Verunreinigungen und dennoch ein echter Kristall sein. Die mit Sandkörnern erfüllten Kalkspate zu Fontainebleau, die stark verunreinigten Staurolithe, die mit Schlackeneinschlüssen überfüllten Leucite und Augite der Laven sind alle nach meiner Ansicht echte Kristalle, obwohl sie alle höchst inhomogen sind.«

Die Inhomogenität, von der hier Retgers spricht, unterscheidet sich nun freilich sehr wesentlich von wahrer Inhomogenität. Die Moleküle eines solchen von Hohlräumen, die mit anderem Stoff ausgefüllt sind, durchsetzten Kristalls können in aller Strenge nach Hauys oder Bravais System angeordnet sein, was nicht der Fall ist bei den oben beschriebenen Trichiten und Sphärolithen. Es ist nur eine scheinbare Inhomogenität, während es sich bei letzteren um völlige Störung der regelmäßigen Raumgitteranordnung handelt.

Nachdem überdies, wie oben ausführlich dargelegt, den Kristallen ebenso wie anderen festen Körpern Plastizität zugeschrieben werden muß, nachdem sogar die Existenz fließender und flüssiger Kristalle nachgewiesen ist, hat meines Erachtens die Beibehaltung des Attributs »homogen« in der Kristalldefinition offenbar keine Berechtigung mehr.

Aus gleichem Grunde muß aber auch das Attribut »fest« gestrichen werden, da, wie gezeigt, von den flüssigen Kristallen zu den fließenden und von diesen zu den festen eine stetige Reihe von Übergängen vorhanden ist.

Diese Übergänge beweisen, daß wir die fraglichen Flüssigkeiten nicht nur als »flüssige Kristalle« bezeichnen dürfen, sondern müssen, zumal, da es, wie gezeigt, ohne Schwierigkeit möglich ist, sie in die bekannten Kristallsysteme einzureihen.

Während vorstehendes gedruckt wurde, erschienen Publikationen, welche ungeachtet aller vorgebrachten Gründe die Existenz flüssiger Kristalle in entschiedenster Weise anzweifeln, so daß es unmöglich ist, sie hier zu übergehen[2].

Quincke kommt durch eine lange Reihe von Untersuchungen, welche in 12 Abhandlungen mit insgesamt 1040 Druckseiten dargelegt sind[3] und sich im wesentlichen auf das Verhalten von Kolloiden beziehen, zu dem Ergebnis[4], daß die von mir als »fließende Kristalle« gedeuteten Erscheinungen bei geschmolzenem Benzoylcholesterin und Azoxyanisol ebenfalls dahin zu rechnen sind und ihre Erklärung finden in der Wirkung der Oberflächenspannung einer sich ausscheidenden ölartigen Flüssigkeit. Die Existenz dieser ölartigen Flüssigkeit wird von ihm allerdings nur vermutet. Beweise dafür fehlen und ebenso Andeutungen, wie es möglich sein soll, auf Grund dieser Hypothese die mannigfachen von mir beschriebenen Erscheinungen abzuleiten. Wäre sie richtig, so wäre damit der Begriff der flüssigen Kristalle in dem von mir gemeinten Sinne als unhaltbar erwiesen. Der Autor selbst sieht aber darin im Gegenteil eine Bestätigung meiner Auffassung, da er, wie oben dargelegt (S. 119 und 126) Kristalle überhaupt als Schaummassen betrachtet. Ich kann ihm auf diesem Wege nicht folgen, da die Umwandlung eines Kristalls in eine enantiotrope oder monotrope gleichfalls kristallinische Modifikation und sehr vieles andere sich nicht durch die Schaumhypothese erklären läßt, wie am besten daraus hervorgeht, daß der Autor selbst auf jeden Versuch in dieser Richtung verzichtet.

Sehr auffallend ist weiter die Stellung, welche ein nicht minder hervorragender Forscher auf physikalisch-chemischem Gebiete — Nernst — gegenüber den »flüssigen Kristallen« einnimmt. Sie stimmt im wesentlichen überein mit derjenigen der übrigen Hauptvertreter der »physikalischen Chemie« und hat ihren tieferen Grund darin, daß die Ergebnisse und Anschauungen der physikalischen Chemie auf ganz anderem Wege entstanden sind als die meinigen. Während jene im wesentlichen Weiterbildungen der Ideen von Clausius sind, Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie (van 't Hoff), kinetische Gastheorie (van der Waals) und elektrolytische Dissoziationstheorie (Arrhenius), beruhen meine Anschauungen auf außerordentlich zahlreichen und eingehenden mikroskopischen Beobachtungen, durch welche mir eine Summe von Tatsachen bekannt wurde, wie sie in gleicher Zeit und bei gleich geringem Materialaufwand — ein für meine Arbeit nach Lage der Umstände sehr wesentlicher Punkt[5] — auf makroskopischem Wege auch nicht entfernt gewonnen werden konnten. Soweit mir bekannt, stehe

[1] Liebisch, Phys. Krystallographie, Leipzig 1891, S. 1.

[2] Die Verfasser stimmen darin überein, daß keiner meine Versuche wiederholt hat, und daß die anderweitige Erklärung der von mir beobachteten Erscheinungen der Zukunft überlassen wird, was von vornherein nicht zu ihren Gunsten spricht.

[3] Quincke, Wied. Ann. 35, 580, 1888; 53, 593, 1894. Ann. d. Phys. 7, 57, 631, 701; 9, 1, 793, 1902; 10, 478, 673; 11, 54, 449, 1100, 1903; 13, 65, 1904; Sitzber. d. Kgl. Preuss. Akad. 7, 258, 1904.

[4] Quincke, Ann. d. Phys. 13, 234, 1904.

[5] Die ersten Arbeiten und viele spätere habe ich nicht in einem Universitätsinstitut, sondern in sehr beschränkten Wohnräumen ausgeführt, da eine andere Möglichkeit nicht vorhanden war.

ich mit dieser Art der Untersuchung ganz allein, es ist somit nicht merkwürdig, daß die Vorstellungen und die Abstraktionen, mit welchen ich zu arbeiten pflege, für denjenigen, dem nicht dieselben Bilder vorschweben, der sich an ganz andere Bilder gewöhnt hat, dunkel und ungereimt erscheinen, und Versuche, die Ergebnisse meiner Arbeiten ohne weiteres in das Helmholtz-Clausiussche System, wie ich es kurz nennen will[1], einzureihen oder sie gar als Folgerungen desselben darzustellen, zu allen möglichen Schwierigkeiten führen.

Im Anfange seines Werkes[2] äußert sich Nernst, indem er auf die Kondensation eines Gases hinweist, wie folgt:

»Es vermag nun ... die Materie in zweifacher, wesentlich voneinander verschiedener Form sich zu kondensieren; sie erscheint entweder, dem Einfluß äußerer Kräfte, speziell der Schwere entzogen, in Kugelgestalt oder in von Ebenen begrenzten Formen als Kristall. Im ersten Falle nennen wir die Substanz flüssig, im zweiten fest.« Weiter heißt es (S. 98):

»Zur Erklärung der Kristallstruktur müssen wir offenbar annehmen, daß zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihre gesetzmäßige Anordnung bedingen. Je größer diese Kräfte sind, um so fester wird das Gefüge der Moleküle, um so schwerer deformierbar der Kristall sein. Werden umgekehrt diese Kräfte sehr schwach, so ist es denkbar, daß bereits unter dem Einflusse der Erdschwere wie auch der Kapillarspannung des Kristalles eine Deformation stattfindet, während eine Orientierung der Moleküle bestehen bleibt, d. h. wir erhalten einen flüssigen Kristall.«

Da auch fließende und flüssige Kristalle Dampftension besitzen und sich durch Kondensation eines Dampfes bilden können, ist der erste Satz insofern nicht zutreffend, als die Form der fließenden Kristalle, welche, wie gezeigt, zu den festen Körpern zu rechnen sind, sowie die der gebogenen Kristalle, Sphärokristalle usw. sich durchaus nicht aus ebenen Flächen zusammensetzt. Diese Gebilde scheinen dem Verfasser überhaupt entgangen zu sein, da er nur von flüssigen, nicht auch von fließenden Kristallen spricht.

Was den zweiten Satz anbelangt, so stellt derselbe die Existenz der flüssigen Kristalle als eine Konsequenz der bisherigen physikalisch-chemischen Anschauungen dar, und da kein Autor genannt wird, der diese Konsequenz gezogen hat, so vermutet der Leser naturgemäß, daß etwa der Verfassser oder ein anderer Vertreter der physikalischen Chemie von selbst auf diese Idee gekommen sei, umsomehr, als er fortfährt:

»In der Tat beobachtete Reinitzer[3] vor einigen Jahren beim Cholesterylbenzoat eine eigentümliche flüssige, aber trübe Modifikation, die bei gekreuzten Nikols hell erscheint, also doppelbrechend ist[4]. Das optische Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von Gattermann[5] aufgefundenen Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wurde dann in eingehender Weise von O. Lehmann[6] untersucht. Dabei zeigte es sich nun, daß in der Tat die fraglichen Modifikationen tropfbar flüssig sind, und daß freie Tröpfchen die Struktur von Sphärokristallen besitzen und wie Sphärokristalle bei gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz zeigen. Man kann also vielleicht annehmen, daß eine radial angeordnete Orientierung der Moleküle sich in solchen Flüssigkeitströpfchen herstellt.

Erwärmt man die beschriebene trübe Modifikation, so findet bei einer ganz bestimmten Temperatur eine Klärung statt, und gleichzeitig verschwindet die Doppelbrechung. Dieser Punkt wäre hiernach der Schmelzpunkt des flüssigen Kristalls, d. h. es hört an diesem Punkte die Orientierung der Moleküle auf.

In neuester Zeit sind jedoch von G. Tammann[7], wie es scheint, sehr begründete Bedenken gegen die vorstehenden Beobachtungen und Auffassungen geltend gemacht worden. Die genauere[8] Untersuchung des Cholesterylbenzoats zeigte, daß die trübe Schmelze sich mit der Zeit durch Absitzen kleiner fester Sphärokristalle klärt, und daß der sogenannte »flüssige Kristall« aus einer isotropen Flüssigkeit und zahllosen kleinen Sphärokristallen besteht.

In anderen Fällen findet nach Tammann beim Schmelzen lediglich eine Schichtenbildung statt, d. h. der flüssige Kristall wäre hiernach eine Emulsion, zu deren optischen Eigenschaften ebenfalls eine Aufhellung des Feldes

[1] In den Werken über physikalische Chemie werden allerdings Helmholtz und Clausius meist nur nebenbei, nicht als eigentliche Begründer dieses Systems, erwähnt, was mir nicht seiner Bedeutung zu entsprechen scheint.

[2] Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. Stuttgart 1903, S. 59.

[3] Reinitzer, Monatsh. f. Chem. 9, 435, 1888.

[4] Die Entdecker von Jodsilber und ölsaurem Ammoniak, sowie die fließenden Kristalle werden übergangen, ein Beweis, daß Nernst überhaupt nicht darüber orientiert ist, wie sich der Begriff der flüssigen Metalle gebildet hat.

[5] Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1738, 1890.

[6] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem 4, 462, 5, 427; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1745; Wied. Ann. 40, 401, 1890.

[7] Tammann, Ann. d. Phys. 4, 524, 1901; 8, 103, 1902.

[8] Nernst besitzt augenscheinlich keine Vorstellung von der Leistungsfähigkeit meiner mikroskopischen Methode und den sehr umfangreichen Untersuchungen, die ich selbst ausgeführt habe.

zwischen gekreuzten Nikols gehört. Tatsächlich treten die beschriebenen Erscheinungen immer mehr zurück, je sorgfältiger man die Präparate reinigt.«

Meine Mitwirkung bei Aufstellung des Begriffes der flüssigen Kristalle beschränkt sich also nach Nernst darauf, daß ich Entdeckungen der Herren Reinitzer und Gattermann, welche eine selbstverständliche Folgerung der theoretischen Chemie bestätigen würden, falls sie zutreffend wären, auf optischem Wege[1] weiter geprüft habe, indes auf so mangelhafte Weise, daß es heute noch unentschieden gelten muß, ob die genannten Entdeckungen wirklich als Bestätigung der obigen Theorie aufgefaßt werden können und weitere brauchbare Nachprüfungen abgewartet werden müssen.

Diese weitere Prüfung unter »möglichst sorgfältiger Reinigung der Präparate« ist inzwischen durch den früheren Mitarbeiter des Herrn Tammann, Herrn Rotarski, in St. Petersburg vorgenommen worden, welcher darüber wie folgt berichtet[2]:

»Es gelang, aus dem zu einer trüben Flüssigkeit schmelzenden sogenannten p-Azoxyanisol zwei Stoffe, ein reines p-Azoxyanisol und das p-Azoanisol, welche beide zu klaren Flüssigkeiten schmolzen, zu isolieren«.

Da beide reinen Substanzen klar schmelzen, nur die Mischung trübe, schien (für den Leser) hiermit erwiesen, daß die flüssigen Kristalle nur eine Emulsion von Azoanisol ist, wie es den Vorstellungen Tammanns entspricht.

Ich habe alsbald Herrn Rotarski gebeten, mir von diesem angeblich »reinen« Azoxyanisol, welches klar schmilzt, eine Probe zu senden. Er hatte die Freundlichkeit, mir mehrere Präparate zu senden, die sich aber auf den ersten Blick unter dem Mikroskop als Gemenge von Azoxyanisol und Azoanisol ergaben, was ich deshalb leicht entscheiden konnte, weil Herr Gattermann die Liebenswürdigkeit hatte, mir reines Azoanisol zu dieser Untersuchung zur Verfügung zu stellen[3].

Ich habe über diese Prüfung der Präparate nichts veröffentlicht, einesteils, da dies durch eine bald darauf erschienene Arbeit der Herren Schenck und Eichwald[4] überflüssig wurde, andernteils, weil mir auch Herr Rotarski selbst mitteilte, daß es ihm nach dem Verfahren von Schenck gelungen sei, aus seinem sog. Azoxyanisol beträchtliche Mengen von Azoanisol abzuscheiden, daß er sich aber außerdem davon überzeugt habe, daß es nicht nur diese Verunreinigung enthalte, sondern noch eine andere, deren nähere Bestimmung ihm noch nicht gelungen sei. Hiermit hat Rotarski die anfängliche aus obigem Zitat sich ergebende Behauptung, die Trübung sei durch beigemischtes Azoanisol verursacht, selbst widerlegt. Der Beweis für seine (mir nur brieflich mitgeteilte) Behauptung, daß ein dritter Stoff die Trübung bedinge oder auch nur überhaupt bedingen könne, steht noch aus.

Daß in einem so hervorragenden weit verbreiteten Lehrbuch wie demjenigen Nernsts den auf so unsicherer Grundlage beruhenden Schlüssen Tammanns vor meinen Untersuchungen der Vorzug eingeräumt ist, und diese hierdurch in weiten Kreisen verdächtigt werden, findet, wie bemerkt, seine Erklärung darin, daß trotz der Einleitung, welche die Existenz der flüssigen Kristalle als selbstverständliche Konsequenz der physikalisch-chemischen Theorie hinstellen will, die von mir auf ganz anderem Wege gewonnenen Vorstellungen nicht in den Ideenkreis der Helmholtz-Clausiusschen Lehre hineinpassen[5].

Daß die gleiche Bevorzugung der Tammannschen Ansichten auch in populären Werken angetroffen wird, ist hiernach nur natürlich. Hierdurch werden auch in solchen Kreisen, welche kein eigenes Urteil in dieser Sache besitzen, falsche Vorstellungen erweckt.

---

[1] Die Beobachtungen über Oberflächenspannung, Rotation der Tropfen usw. heißen wohl »optische«, weil sie mittels des Mikroskops gemacht sind. Die Augen sind aber auch ein optischer Apparat, in diesem Sinne gibt es nur optische Eigenschaften..

[2] Rotarski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3163, 1903.

[3] Bei dieser Gelegenheit wurden zwei Modifikationen des Azoaniols aufgefunden, bei deren Umwandlung die Erscheinung der regelmäßigen gegenseitigen Orientierung sehr schön hervortritt.

[4] R. Schenck und E. Eichwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3873, 1903. Die Verfasser wiederholten Tammanns Versuch, die Emulsion durch Absitzenlassen des schweren Bestandteiles in einer vertikalen Röhre in zwei ungleich beschaffene Teile zu zerlegen, ohne den geringsten Erfolg, und führten den Nachweis, daß die sog. reinen Präparate Rotarskis durchaus unrein sind. Nach ihrer Mitteilung kann Azoxyanisol vollständig von beigemischtem Azoanisol befreit werden, wenn man es mehrmals aus einer Mischung von 3 Teilen Eisessig mit 1 Teil konzentrierter Salzsäure umkristallisiert und auf dem Saugfilter so lange mit reiner Salzsäure wäscht, bis die Säure farblos abläuft. Es ist dann hellzitronengelb und flüssig kristallinisch zwischen 116 und 135,2°.

[5] Die unberechtigte Verdächtigung der mittels des Kristallisationsmikroskops erhaltenen Ergebnisse ist umsomehr zu bedauern, als meine vielfachen Bemühungen, klarzulegen, ein wie bequemes und nützliches Instrument das Kristallisationsmikroskop zur Orientierung über noch unbekannte Vorgänge auf dem Gebiete der physikalischen Chemie ist, wie große Dienste es dem Forscher leisten kann zur Entwirrung verwickelter Erscheinungen, dadurch vollständig durchkreuzt werden, und so die vielfachen Dienste, die es der Wissenschaft leisten konnte, unausgenutzt bleiben.

Ich hatte nicht das Glück, mich auf ein wissenschaftliches Gebiet beschränken zu können, war vielmehr sieben Jahre als Lehrer an einer Mittelschule tätig, hatte darauf etwa ebenso lange an zwei Hochschulen die Elektrotechnik zu vertreten und bin auch jetzt nicht Inhaber eines chemischen Instituts, kann mich also nur nebenbei mit solchen Fragen und Untersuchungen befassen. Daß es mir nichtsdestoweniger gelungen ist, eine Reihe Neuigkeiten zu finden, ist ein Beweis für die Brauchbarkeit der mikroskopischen Methode.

So berichtet ein hervorragender populärer Schriftsteller[1]:

»Es sind in neuerer Zeit sogar doppeltbrechende Flüssigkeiten entdeckt worden, bei denen es sich zeigte, daß ihre einzelnen Tropfen die Struktur von sog. Sphärokristallen haben müssen, bei denen die Materie strahlenförmig angeordnet ist (O. Lehmann) und damit doppeltbrechende Eigenschaften erhält. Die Flüssigkeit ist in diesem Zustand trübe, als ob Beimengungen von kleinsten Dimensionen, Emulsionen, ihre Durchsichtigkeit beeinträchtigten. Erwärmt wird die Flüssigkeit klar und verliert ihre ungewöhnlichen Eigenschaften. Es ist also kaum ein Zweifel, daß die Trübung von kleinsten Kristallen herrührt, die für sich wohl fest sein können, aber den flüssigen Charakter der Substanz dadurch nicht verändern und bei Erwärmung schmelzen.«

Wie verkehrt diese Auffassung ist, und wie zuverlässig die nach meiner mikroskopischen Methode gewonnenen Ergebnisse sind, geht deutlich hervor aus einer sorgfältigen Untersuchung des Herrn de Kock[2], aus welcher mir der Verfasser einen kurzen Auszug freundlichst zur Verfügung stellte, den ich nachfolgend wörtlich wiedergebe:

»Auf Veranlassung von Prof. Bakhuis Roozeboom wurden von mir eine Reihe Versuche angestellt über Mischungen von flüssigen Kristallen miteinander oder mit anderen Substanzen. Geschmolzenes p-Azoxyanisol und p-Methoxyzimtsäure, welche beide in flüssigen Kristallen auftreten können, erwiesen sich vollkommen homogen mischbar. Aus diesen Gemischen setzten sich bei Abkühlung Gemische im flüssig-kristallinischen Zustande ab, auf ganz analoge Weise wie die Bildung von gewöhnlichen Mischkristallen aus ihren Schmelzflüssen stattfindet. Es treten dafür zwei kontinuierliche Kurven CDPE und CDRE (Fig. 1) auf, die in ihrem Minimum sich begegnen, sonst aber ein wenig differieren. Die obere stellt den Anfang, die untere das Ende der Umwandlung der verschiedenen flüssigen Gemische in den flüssig-kristallinischen Zustand dar.

Bei weiterer Abkühlung findet die Erstarrung zu gewöhnlichen Kristallen von Azoxyanisol längs der Kurve FG, von Methoxyzimtsäure längs der Kurve GH statt.

Die ununterbrochenen Kurven CDE, FG und GH legen Zeugnis dafür ab, daß die flüssig-kristallinischen Gemische der beiden Substanzen im Gebiete ihrer Existenz eine vollkommen kontinuierliche Reihe von Gemischen bilden. Darin liegt ein Beweis, daß die Komponenten selber in ihrem flüssig-kristallinischen Zustand als eine einzelne Phase aufgefaßt werden müssen.

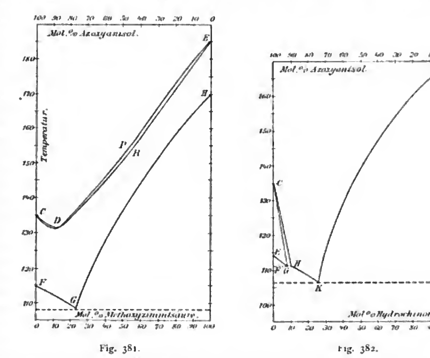


Fig. 381. Fig. 382.

Durch eine besondere Untersuchung wurde noch festgestellt, daß die beiden Stoffe im gewöhnlichen kristallisierten Zustande praktisch nicht mischbar sind.

Weiter wurden Gemische von Azoxyanisol mit Hydrochinon und mit Benzophenon und von Methoxyzimtsäure mit Hydrochinon untersucht. Dieselben zeigten alle qualitativ das Bild der Fig. 2, die für die erste Mischung gilt. Auch hier sind die geschmolzenen Stoffe homogen mischbar. Flüssig-kristallinische Mischungen bilden sich jetzt nur an der Seite des Azoxyanisols bis zu einem bestimmten Gehalt an Hydrochinon. Die Linie CH stellt die Anfangspunkte der Bildung der flüssigen Mischkristalle aus den Schmelzen dar, die Linie CG die Endpunkte. Zwischen beiden Linien hat man teilweise isotrop flüssige Gemische, teilweise kristallinisch flüssige. Die Begrenzung dieser beiden Schichten ist immer sehr scharf, ihre Umwandlung ebenso, wodurch die beiden Linien mit größter Schärfe festgestellt werden können.

[1] W. Meyer, Die Naturkräfte. Leipzig, Bibl. Inst. 1903, S. 550.

[2] De Kock, Dissertation, Amsterdam 1903; auch in der Zeitschr. f. phys. Chem. 1904

Die flüssigen Mischkristalle fangen auf EG an, festes Azoxyanisol abzuscheiden. Diese Umwandlung wird auf FG vollendet, indem die bei Abkühlung entstandenen Mischkristalle G (8,75 Mol.-% Hydrochinon enthaltend) unter Abscheidung von etwas festem Azoxyanisol sich in die isotrop flüssige Mischung H (mit 10% Hydrochinongehalt) umwandeln[1].

Die Gemische von Azoxyanisol mit Benzophenon und von Methoxyzimtsäure mit Hydrochinon zeigen dieselbe Erscheinung. Dieselbe ist ein Beweis für die völlige Vergleichbarkeit von flüssigen und festen Mischkristallen.

Nimmt man zwei Punkte auf CH und CG, die zu derselben Temperatur gehören, so stellen sie die isotrope und die kristallinische flüssige Mischung, dar, welche bei dieser Temperatur koexistieren können. Nach einer Formel von Rothmund[2] ist nun für die Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung eines Stoffes durch einen zweiten, der mit dem ersten Mischkristalle bildet, nicht die Konzentration in der flüssigen Phase, sondern die Differenz der Konzentrationen in der flüssigen und in der festen Mischung zu nehmen. Wenden wir dies nun auch auf die flüssigen Mischkristalle an, so muß z. B. die Differenz der Konzentrationen der Punkte H und G genommen werden, und dann findet man für die Depressionskonstante 4870, und daraus für die Schmelzwärme (Umwandlung von kristallinisch in isotrop flüssiges Azoxyanisol): 0,68 Kal., welcher Wert mit dem von Hulett abgeleiteten 0,71 gut stimmt.

Für die Beimischung von Benzophenon wird auf dieselbe Weise die Depressionskonstante des Azoxyanisols 5031 gefunden. Durch die Beachtung der Konzentration der fließenden Mischkristalle verschwindet also die große Schwankung in der molekularen Depression, welche früher von Schenck und Auwers gefunden war.

Im System Methoxyzimtsäure und Hydrochinon bekommt man für die Depressionskonstante des ersten Stoffes: 1205 und daraus für die Schmelzwärme der fließenden Kristalle 3,5 Kal., also erheblich viel mehr als beim Azoxyanisol. In Übereinstimmung hiermit ist die Temperaturkonstanz bei der Bildung dieser Kristalle aus der klaren Flüssigkeit bei der Methoxyzimtsäure viel deutlicher als beim Azoxyanisol.

Hierin liegt ein wichtiger Grund gegen die Auffassung von Tammann, nach welcher die fließenden Kristalle nichts anderes wären als eine Emulsion zweier Flüssigkeitsschichten, verursacht durch eine Verunreinigung des Azoxyanisols.

Eine spezielle Untersuchung zeigt, daß bei der Entmischung von Phenol und Wasser, CS_2 und CH_3OH, Triäthylamin und Wasser, von einem Temperaturstillstand keine Rede ist.

Andere Beweise gegen die Emulsionstheorie sind einer Erstarrungsfigur zu entnehmen, welche Prof. Bakhuis Roozeboom für den Fall entwarf, daß Azoxyanisol, welches die schichtenbildende Verunreinigung enthält, mit einer neuen Substanz wie Hydrochinon gemischt abgekühlt wird. Diese Betrachtung, welche im Original nachzulesen ist, führt zu einer ganzen Reihe von Widersprüchen mit der Emulsionstheorie.«

Herr Schenck schrieb mir am 28. Nov. 1903: »Es wird Sie vielleicht interessieren zu hören, daß ich meine Untersuchungen in Gemeinschaft mit einem jüngeren Herrn fortgesetzt habe. Wir haben gerade der Frage nach der Diskontinuität der verschiedenen physikalischen Eigenschaften bei dem Aufhellungspunkte, deren Bestehen Tammann immer noch anzweifelt, unsere Aufmerksamkeit geschenkt, die Dichten und vor allen Dingen die innere Reibung einer größeren Zahl z. T. neuer Verbindungen, welche flüssige Kristalle zeigen, untersucht und sie verglichen mit den Eigenschaften von Emulsionen, welche sich bei einer bestimmten Temperatur völlig mischen.

Die Diagramme (Zähigkeit — Temperatur) sind für die beiden so unähnlich, als man nur denken kann. Die meisten Stoffe zeigen im anisotropen Zustande eine größere Beweglichkeit als im isotropen, so p-Azoxyanisol, Methoxyzimtsäure, p-Diazetylstilbenchlorid und Äthylmethylazoxyanisol. Eine Sonderstellung nimmt der p-Azoxybenzoesäureester ein; seine fließenden Kristalle sind zäher als die isotrope Flüssigkeit.

Die Fähigkeit dieser Stoffe, miteinander isomorphe Mischungen zu bilden, ist ebenfalls ziemlich groß in der flüssig-kristallinischen Phase. Das Material, welches zugunsten des Bestehens der flüssigen Kristalle spricht ist, ein erdrückend großes, und ich denke, daß Tammann, und die übrigen Herren sich doch schließlich von der Richtigkeit Ihrer Theorie werden überzeugen müssen[3].«

Da es nun, wie schon oben hervorgehoben, alle möglichen Übergänge von den festen durch die fließenden Kristalle bis zu den flüssigen gibt, so folgt, daß das Attribut »fest« nicht in die Definition des kristallinischen Zustandes gehört.

[1] Die Erscheinung ist analog einer von Heycock und Neville bei Cu-Sn-Legierungen beobachteten, von Bakhuis Roozeboom in seiner Theorie der Umwandlung von Mischkristallen vorhergesagten retrograden Umsetzung.

[2] Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 705, 1897.

[3] Eine weitere Bestätigung und zugleich Widerlegung der Angaben von Rotarski enthält die Arbeit von A. Rising: »Über die Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins«, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 43, 1903.

Groths Definition lautete: »Ein Kristall ist ein homogener, anisotroper, fester Körper«. Da nun nach dem Dargelegten auch das Attribut »homogen« gestrichen werden muss, bleibt nur noch: »Ein Kristall ist ein anisotroper Körper«.

Eine solche Definition ist offenbar unrichtig, denn ein Stück Holz ist auch ein anisotroper Körper und kann dennoch sicher nicht zu den Kristallen gerechnet werden. Somit muß in der Definition ein wesentliches Merkmal fehlen. Dieses Merkmal ist, worauf ich schon früher[1] hingewiesen habe, die Fähigkeit der Kristalle, zu wachsen.

Ein amorpher fester Körper besitzt niemals die Eigenschaft reversibler Löslichkeit und damit die Fähigkeit, in verdunstender oder erkaltender Lösung zu wachsen, ähnlich wie ein Kristall, d. h. sich zu vergrößern mit scharfer Grenze gegen die Materie, aus welcher er sich ausscheidet, und zwar so, daß die neu sich anlagernden Schichten dieselbe Anisotropie zeigen, wie die vorhandene Masse. Auf Grund dieser Eigentümlichkeit kann auch dann, wenn etwa die kristallinische Struktur eines gegebenen kleinen Fragments einer Substanz selbst bei Anwendung der stärksten Vergrößerungen nicht erkennbar sein sollte, dennoch immer leicht und sicher entschieden werden, ob der Körper kristallinisch oder amorph ist, falls es nur gelingt, ein Lösungsmittel zu finden.

Ein Tröpfchen von Harz bei höherer Temperatur aus einer Lösung sich ausscheidend, hat die Fähigkeit, weiter zu wachsen, es verliert dieselbe aber mit sinkender Temperatur, schon ehe der feste Aggregatzustand eintritt.

Man ist nicht imstande (etwa durch Verdunstenlassen oder durch Abkühlung einer Harzlösung, etwa in fester Kohlensäure) kleine Harzkügelchen in ihr wachsen zu lassen; solche lösen sich vielmehr auf oder verhalten sich indifferent, wie groß auch die Konzentration sein mag.

Dampfförmiges Harz kann sich recht wohl zu Tröpfchen von flüssigem Harz kondensieren, und diese können dann amorph erstarren, es ist aber nicht möglich, daß das Harz etwa bei hinreichend niedrig gehaltener Temperatur im Vakuum direkt im festen Zustande sublimiert, wenigstens nicht in Körnchen von meßbarer Größe, bei welchen von einem Wachstum gesprochen werden könnte. Sicher kann die Substanz verdampfen und der Dampf sich niederschlagen, aber man wird stets nur eine Masse erhalten, die vergleichbar ist den chemischen Niederschlägen von Körpern, welche in den angewandten Reagenzien unlöslich sind, nicht etwa kleine amorphe Kugeln, wie sie im Falle der Kondensation in flüssiger Form entstehen[2].

Man könnte einwenden — und derartige Einwände sind von Ostwald, Retgers und Schaum wirklich gemacht worden — der verkohlte Docht einer Talgkerze, welcher ein anisotroper Körper ist und sich durch Ablagerung von Rußdendriten vergrößert, sei als Beweis für die Wachstumsfähigkeit amorpher Körper aufzufassen. Allein diese Dendriten sind lediglich Anhäufungen eines Niederschlags von Kohle, sie haben keine anisotrope Struktur von gleicher Art wie der Docht, auch ist die Ausscheidung keine umkehrbare; wir müßten sehr hoch über die Kondensationstemperatur erhitzen, um die Verdampfungstemperatur der Kohle zu erreichen und die Dendriten wieder zum Verschwinden zu bringen.

Gleiches gilt z. B. von den Dendriten von Anilinschwarz, welche sich bei der mikroskopischen Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin in einer Mischung von Wasser und Anilin an der Anode ausscheiden und zuweilen mit scharfer Grenze wie Kristalle wachsen, in Formen, die an organische Gestalten erinnern. Fig. 8 Taf. XXXIX zeigt eine solche wachsende Anilinschwarzmasse, die erst die Form eines dünnen Fadens hatte und sich dann plötzlich am Ende knopfartig verdickte. Auch hier gibt es keine Sättigungstemperatur, der Vorgang ist durchaus irreversibel, auch beim Umkehren des Stroms verschwinden die Dendriten nicht, wie es z. B. Zinndendriten tun würden[3].

Einen anderen hierher gehörigen Fall bilden die sog. künstlichen Zellen (Niederschlagsmembranen) und Kieselsäurevegetationen[4], die in neuester Zeit besonders von Quincke[5] näher untersucht wurden.

Retgers glaubt, einen Fall von irreversiblem Wachstum bei amorphen Körpern gefunden zu haben, welchen er in folgender Weise beschreibt:

»Wenn ich eine Flüssigkeit, welche amorph erstarren kann, an der Peripherie abkühlen lasse (wie z. B. geschmolzenes Glas in einem großen Schmelztiegel, welches an der Oberfläche, wo es mit der kalten Luft in Berührung ist, allmählich erstarrt), so bildet sich eine Kruste, die allmählich dicker wird, also entschieden ‚wächst', ebenso wie eine Eiskruste auf Wasser in der Kälte allmählich dicker wird und ‚wächst'.«

---

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 18, 457, 1890.

[2] Frankenheim erhielt aus stark abgekühlten Lösungen, Bütschli aus stark abgekühlten Dämpfen von Schwefel Schwefelglobuliten. Es stellte sich aber heraus, daß dieselben völlig flüssig, nicht amorph fest waren.

[3] Gleiches gilt von den blauen Massen, welche beim Durchgang des Stromes durch Lösung von Kongorot in Wasser entstehen (O. Lehmann, Wied. Ann. 52, 455, 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 301, 1894).

[4] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I. 514 u. 520, 1888.

[5] Quincke, Ann. d. Phys. 7, 631, 1902.

Augenscheinlich läßt sich dieser Fall von Wachstum nicht in gleicher Weise rückgängig machen, wie z. B. die Erstarrung von Wasser, wobei Temperatur von Eis und Wasser gleich sind, also eine ganz geringfügige Wärmezufuhr ohne Änderung der Temperatur genügt, das Kristallwachstum umzukehren, wie auch bei Kristallisation einer Lösung. Außerdem existiert keine scharfe Grenze zwischen der wachsenden Masse und der Flüssigkeit, aus welcher sie sich ausscheidet, so daß die Größe derselben in einem bestimmten Moment nicht angegeben, also das Wachstum nicht beschrieben werden kann. Anisotropie und Erhaltung derselben beim Wachstum sind natürlich auch ausgeschlossen.

Nichtsdestoweniger sagt Schaum[1]:

»Ganz unzutreffend aber ist es, wenn von den amorphen Körpern behauptet wird, daß sie in ihrer Lösung auch nicht unter den günstigsten Bedingungen weiter zu wachsen vermöchten. Es gibt keinen zureichenden Grund, welcher der Bildung einer in bezug auf eine amorphe Substanz übersattigten Lösung entgegenstände; in einer solchen muß aber die amorphe Substanz unbedingt weiter wachsen, denn wenn man von einer in bezug auf eine Substanz übersättigten Lösung spricht, so heißt dies, daß der osmotische Druck der gelösten Substanz größer ist, als der Lösungsdruck des zu lösenden Körpers unter dem Lösungsmittel. Infolgedessen herrscht an der Berührungsstelle zwischen der zu lösenden Phase und der Lösung kein Gleichgewicht, und es muß an derselben so lange eine Ausscheidung des gelösten Körpers stattfinden, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Es ist also unzweifelhaft, daß amorphe Körper ebenfalls zu wachsen vermögen. In solchen Fällen, in denen sich bereits abgeschiedene amorphe Substanzen allmählich vergrößern, ist die Abscheidung an der bereits vorhandenen Substanz keineswegs eine zufällige, wie Brauns[2] meint, die auch ebenso gut an einer anderen Stelle des Systems hätte stattfinden können.

Auch Ostwald[3] ist ähnlicher Ansicht. Er sagt: »Letztere Eigenschaft (d. h. die Eigenschaft, in übersättigter Lösung zu wachsen) kommt jedem Stoff zu, der mit seiner übersättigten Lösung heterogen ist, d. h. derselben gegenüber eine Begrenzungsfläche zeigt«; und an anderer Stelle[4]:

»Die festen Stoffe zeigen immer eine begrenzte Löslichkeit, d. h. es gibt keinen Fall, wo eine bestimmte Menge einer Flüssigkeit beliebige Mengen eines festen Stoffes unterhalb seiner Schmelztemperatur in den flüssigen Zustand überführen kann. Je mehr man sich der Schmelztemperatur nähert, um so mehr löst sich im allgemeinen der feste Stoff auf; die unbegrenzte Mischbarkeit tritt aber gegebenen Falles erst beim Schmelzpunkt selbst ein, d. h. kann nur der flüssigen Form zukommen. Dieses Verhalten ist eine Folge der Gesetze, welche für die Erniedrigung des Schmelzpunktes fester Stoffe durch fremde Zusätze gelten (I, 741), die ihrerseits in der Voraussetzung begründet sind, daß sich die Zusammensetzung der festen Phase nicht mit der begleitenden flüssigen oder gasförmigen ändert.«

Für denjenigen, der sich an den üblichen Gebrauch des Wortes »fest« hält und nicht gewohnt ist, gemäß Ostwalds Bezeichnungsweise ein Stück Glas oder Harz als Flüssigkeit zu bezeichnen, ist ganz unverständlich, wie Ostwald dazu kommt, derartige Behauptungen aufzustellen. Man nehme z. B. ein Stück amorphen Zuckers, wie er ohne Mühe durch Schmelzen von gewöhnlichem Zucker erhalten werden kann, aber auch in jeder Konditorei sich fertig vorfindet, und versuche, den Sättigungspunkt der Lösung zu bestimmen. Man wird sofort finden, daß es nicht möglich ist, eine in bezug auf amorphen Zucker gesättigte Lösung herzustellen und demgemäß auch keine übersättigte. Oder man versuche, amorphen Zucker in einer für kristallisierten Zucker übersättigten Lösung weiter wachsen zu lassen, oder man führe diese Versuche aus mit irgend einer der zahllosen Substanzen, die durch Unterkühlung unter die Schmelztemperatur oder Übersättigung einer Lösung in den amorphen Zustand übergehen können: man wird niemals finden, daß der amorphe Körper imstande ist, weiter zu wachsen, er löst sich vielmehr stets auf, auch in der konzentriertesten Lösung, oder verwandelt sich in eine Pseudomorphose von Kristallen (entglast)[5], indem aus der durch seine Auflösung entstehenden übersättigten Lösung sich Kriställchen absetzen, welche so lange weiter wachsen, bis der ganze Überschuß an kristallisiertem Material aufgezehrt und nur noch gesättigte Lösung übrig ist. Der Erfolg wird also stets ein negativer sein.

Die Erklärung gibt folgende Äußerung Ostwalds[6]:

»Schließlich ist noch zu betonen, daß unter festen Stoffen nur kristallisierte zu verstehen sind. Amorphe Stoffe sind als Flüssigkeiten anzusehen, die eine sehr große innere Reibung besitzen. Es folgt nicht daraus, daß amorphen Stoffen nicht eine bestimmte Löslichkeit gegenüber flüssigen Lösungsmitteln zukommen könne; besitzen doch unzweifelhafte Flüssigkeiten eine solche. Aber wir werden für amorphe Stoffe auch umgekehrt allgemein Lösefähigkeit für andere Stoffe, wie sie den Flüssigkeiten zukommt, zu erwarten haben.«

[1] Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1904. S. 35.
[2] Brauns, Chem. Mineralogie, Leipzig 1896, S. 103.
[3] W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie, VII, 227, 1891.
[4] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, II. Bd. II. T. 202, 1899.
[5] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I, 724, 1888.
[6] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, II. Bd. II. T. 700, 1899.

Nachdem oben ausführlich dargelegt wurde, daß alle Körper, welche Verschiebungselastizität besitzen (und dahin gehören auch die amorphen) als feste zu bezeichnen sind, erscheint es unnötig, diese Einwände von Schaum und Ostwald weiter zu beachten.

Die Gründe, weshalb sich ein so eigentümlicher Unterschied in dem Verhalten amorpher und kristallisierter Körper zeigt, werden wir weiter unten erörtern, wenn die Entstehung der amorphen Körper besprochen wird. Vorläufig mag derselbe einfach als Erfahrungstatsache gelten, so daß also die richtige Definition eines Kristalls wäre: »Ein Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit[1] besitzt«; oder »ein Kristall ist ein anisotroper Körper, für welchen eine Sättigungskonzentration[2] existiert«; oder »welcher (in einem Lösungsmittel[3]) ohne Änderung seiner Anisotropie zu wachsen vermag«; oder »welcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften erfährt«.

In manchen Fällen, z. B. bei Mineralien, insbesondere Diamant, ist es nicht möglich, die reversible Löslichkeit zu konstatieren, da ein geeignetes Lösungsmittel nicht bekannt ist; ebensowenig Schmelzbarkeit, Sublimation oder Enantiotropie. In solchen Fällen schließt man aus der Analogie mit anderen Kristallen, daß auch die Bildungsweise für den Fall der Ausscheidung aus einer Lösung usw. die gleiche ist, so daß sie unbedenklich als Kristalle bezeichnet werden können.

Daß jemand ein Glasprisma, weil es einem Bergkristall ähnlich ist, für einen Kristall halten, d. h. ihm die Fähigkeit, in Lösung weiterzuwachsen, zuschreiben könnte, ist zwar schon (sogar in neuerer Zeit) vorgekommen und öffentlich verteidigt worden, da indes die Entstehungsweise des Prismas bekannt ist, bereitet die Widerlegung keine Schwierigkeit.

5. Kristallisationskraft.

Vom Standpunkte der Molekulartheorie pflegt man den Sättigungszustand einer Kristalle enthaltenden Lösung als eine Art von beweglichem Gleichgewicht zu betrachten. Befindet sich z. B. ein Zuckerkristall in gesättigter Zuckerlösung, so nimmt man an, daß in derselben Zeit ebenso viel Moleküle (durch die Lösungstension) von der Oberfläche des Kristalls in die Lösung getrieben werden, wie umgekehrt (entsprechend dem osmotischen Druck) aus der Lösung gegen den Kristall, von welchem sie festgehalten werden. Die festgehaltenen Moleküle verlieren ihre kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, es tritt Kristallisationswärme auf. Zur Fortschleuderung wird ebenso viel Wärme verbraucht, es entsteht Lösungskälte, welche die Kristallisationswärme kompensiert.

Die Kraft, welche die Moleküle festhält, vermag scheinbar auch mechanische Arbeit zu leisten.

Im Walde kann man im Winter häufig die Beobachtung machen, daß Erdschollen durch Eiskristalle, welche sich darunter bilden, emporgehoben und zerbrochen werden, und in hoch im Norden gelegenen Ländern hat man sogar die Hebung von Erdmassen durch darunter gebildete Eiskristalle um mehr als ein Meter Höhe beobachtet. Mit der bekannten Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren steht diese Erscheinung in keinem Zusammenhang, denn in diesen Fällen steht der Volumenzunahme kein Hindernis entgegen, und die Wirkung zeigt sich in gleicher Weise bei Kristallbildungen, die nicht mit einer Zunahme, sondern mit einer Abnahme des Volumens verbunden sind[4].

Als Ursache kann man sich die Adsorption des Wassers an der Oberfläche der Eiskristalle und des porösen Erdreichs denken, welche bewirkt, daß in dem kapillaren Zwischenraume zwischen beiden eine dünne Wasserschicht sich erhalten muß, welche nicht gefrieren kann, weil sie verschiedene Salze aus dem Erdreich aufgenommen hat, vielleicht auch wegen des durch die Adsorptionskraft ausgeübten Druckes[5]. Das Eis wächst aus dieser Flüssigkeitsschicht, wie aus einer Lösung und muß also, da die Dicke derselben der konstanten Adsorptionskraft entsprechend konstant bleiben muß, in die Höhe gehoben werden.

Bunsen (1847) zeigte, daß eine tonige Schlammmasse durch wachsende Gipskristalle gehoben werden kann. Eine weitere bekannte Tatsache ist, daß selbst Steine, sowie z. B. gebrannter Ton (Tonzellen galvanischer Elemente) durch Salzlösungen, die man in ihren Poren kristallisieren läßt, zum Bersten gebracht werden können[6].

Sättigt man Kieselsäurelösung mit Chlorkalium und läßt gelatinieren, so bilden sich beim allmählichen Verdunsten des Wassers auf der Oberfläche Kristalle, welche sehr bald die Form der bekannten, auf verdampfenden Lösungen entstehenden Kochsalzpyramiden annehmen. Allein die Art und Weise ihrer Entstehung ist eine gerade

[1] Hier sollte noch Schmelzbarkeit, Sublimationsfähigkeit und Enantiotropie beigefügt werden.

[2] Zuzusetzen wäre: Schmelzpunkt, Sublimationspunkt, Umwandlungspunkt.

[3] Da sich Kristalle auch aus Gasen, sowie (bei enantiotroper und monotroper Umwandlung) aus festen Körpern bilden können, ist dieser Zusatz nicht zweckmäßig.

[4] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I, 348, 1888.

[5] Vgl. S. 58 und 59.

[6] Bunsen, Lieb. Ann. 62, 1, 1847.

umgekehrte. Während die auf verdampfender Lösung sich bildenden Kristalle mit der Spitze nach abwärts gerichtet sind, wachsen diese umgekehrt dachförmig nach oben[1]. Wurden sie in jenem Falle durch die Schwere abwärts gezogen, so werden sie in diesem durch die Kapillarkräfte emporgehoben. Läßt man nun die Kristallisation langsam weitergehen, so erhält man sehr bald zum Dache auch die Träger, denn dasselbe erhebt sich im Verlaufe weniger Tage zu einer zuweilen zwei bis drei Zentimeter betragenden Höhe auf vier Säulen, welche die vier Ecken des Daches unterstützen und an ihren unteren Enden beständig weiter wachsen. In diesem Zustande gleicht das Gebilde fast vollständig einer allerdings turmartig und sehr baufällig errichteten Hütte, wie Fig. 383 zeigt. Das Ganze, nach seiner Spaltbarkeit untersucht, erweist sich als durchaus einheitlicher, nur sehr sonderbar verzerrter Kristall. Selten findet die Erscheinung in dieser Regelmäßigkeit statt, gewöhnlich biegt sich das Ganze infolge des ungleichen Wachstums der vier Säulen und zerbricht zuletzt aus Ursache der leichten Spaltbarkeit des Chlorkaliums. Es ist noch hinzuzufügen, daß, solange die Pyramide noch geschlossen ist, auch Flüssigkeit mit emporgehoben wird, indem dieselbe in den luftleeren Hohlraum der Pyramide wie in das Vakuum einer Pumpe aufsteigt. (O. L. 1877.)



Fig. 383.

In einfachster Form hat die Erscheinung wohl Lavalle (1853) beobachtet, der angibt, daß ein auf dem Boden einer Kristallisierschale sich bildender Kristall auf seiner Unterseite nicht unverändert bleibt, wie man erwarten sollte, vielmehr an den Rändern auch nach unten weiter wächst, so daß die Unterfläche konkav wird, und der Kristall selbst in die Höhe steigt.

In neuerer Zeit hat Klocke[2] den Vorgang der Hebung deutlich beobachten können. Ein Kristall, der ursprünglich die Form (Fig. 384) c d k (im Durchschnitt) hatte, erhielt beim Weiterwachsen die Form a b k e f s, d. h. erhielt auf der Unterfläche eine ringsum laufende, einen Trichter bildende Umrandung und stieg um die Strecke g h von der Unterlage m n in die Höhe. Fig. 385 zeigt die Form des Kristalles in perspektivischer Ansicht.

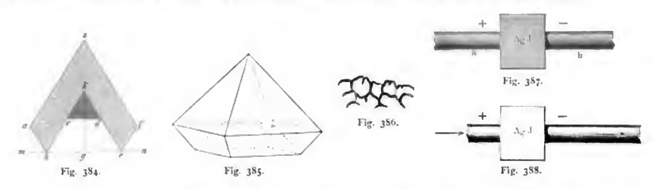


Fig. 384. Fig. 385. Fig. 386. Fig. 387. Fig. 388.

Auch bei der gewöhnlichen Effloreszenz scheint die Hebung der Kristalle eine wesentliche Rolle zu spielen. Z. B. bei der Effloreszenz von Salmiak auf die Oberseite eines die Lösung bedeckenden Deckgläschens wird beim Erwärmen die den Rand umgebende Lösung immer dünner und entzieht sich schließlich der Wahrnehmung, selbstverständlich infolge der gesteigerten Verdunstung. Die Kristalle selbst krümmen sich dann aufwärts, so daß hohle Kristallschalen (Fig. 386) entstehen, welche mit der konkaven Seite nach unten auf der Glasplatte aufliegen. Diese Krümmung wird wohl nur dadurch verursacht, daß der Kristallrand in die darunter befindliche Schicht Lösung hinabzuwachsen sucht, die Schicht aber stets wieder auf die frühere Dicke ergänzt, und somit der Kristall in die Höhe gedrückt wird.

Im Falle des Wachsens der Kristalle auf Gallerten usw. ist anzunehmen, daß sich zwischen Kristall und Gallerte eine dünne Schicht Lösung befindet, welche dort durch Adhäsion festgehalten wird, und welche auf der einen Seite durch den Kristall beständig kristallisierbarer Stoff entzogen wird, während auf der anderen Seite durch Diffusion neuer hinzuströmt. Mit welcher Hartnäckigkeit dünne Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche fester Körper festgehalten werden, zeigt z. B. der Einfluß des Öles beim Schmieren von Achsenlagern, beim Bohren, Drehen und Feilen, die Wirkung des Terpertinöles beim Glasbohren und Schleifen usw.

Bliss[3] hat messende Versuche gemacht über die Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen gegeneinander gepreßten Glasplatten mit dem Ergebnis, daß eine Spur von KOH — kleiner als 0,0007 g per Kubikzentimer — zu reinem

[1] Sehr schöne große derartige Dächer von etwa 8 mm Durchmesser erhält man bei Anwendung des im Handel vorkommenden blaugrünen Vitriols an Stelle des Chlorkaliums.

[2] Klocke, N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 571.

[3] W. J. A. Bliss, Phys. Review II, No. 11, 1895.

Wasser hinzugesetzt, die Dicke der zwischen zwei nahe aneinander liegenden Glasern befindlichen Wasserschicht merklich vergrößert, somit die Gläser voneinander entfernt. Ein Überschuß kehrt die Wirkung um[1].

Hierher gehören auch eigene Versuche, die ich über die Steighöhe in Kapillaren von äußerst geringem Durchmesser von circa 0,0001 mm anstellte. Um das Eindringen von Wasser zu hindern, mußte die Luft mit einem Druck von 20 Atmosphären hinausgetrieben werden. War bereits Wasser eingedrungen, so war ein Druck von 150 Atmosphären notwendig, um dasselbe wieder hinaus zu treiben.

Daß übrigens die Flüssigkeitsschicht, trotz der Größe der Adsorptionskraft, durch welche sie festgehalten wird, an dem festen Körper gleiten kann, scheint hervorzugehen aus dem Auftreten von Reibungselektrizität bei der Verschiebung isolierender Flüssigkeiten längs metallischer Elektroden oder an der Oberfläche isolierender Pulver[2].

Wie auffallend hohe Beträge die auf solche Weise erzeugte elektrische Spannung annehmen kann, zeigt sich besonders durch die Entstehung von Bränden in chemischen Waschanstalten, welche dadurch hervorgerufen werden, daß bei trockener Luft (also insbesondere an sehr kalten Tagen) wollene Stoffe nach dem Untertauchen in Benzin beim Herausziehen sich so stark geladen zeigen, daß sie nach allen Seiten Funken sprühen, wodurch denn natürlich sehr bald das Benzin entzündet wird[3].

Faßt man die Entstehung der Reibungselektrizität so auf, daß Ionen an der Grenze eine Strecke weit aus einem Körper in den andern hineingetrieben werden, so wäre allerdings das Auftreten von Spannungen auch möglich, ohne daß ein Gleiten der adsorbierten Schicht eintritt. Hierfür scheinen namentlich die Versuche von Elster und Geitel (1887) zu sprechen, welche fanden, daß mit zerstäubtem Äther, ja sogar mit Wasser, welche an erhitzten Metallen oder an Pflanzenblättern gleiten, Wirkungen ähnlicher Art wie mit einer Dampfelektrisiermaschine erzielt werden können[4]. Möglicherweise tritt solche Reibungselektrizität auch auf beim Austropfen von Quecksilber aus einem Glastrichter in verdünnter Schwefelsäure (vgl. Debruns Kapillarelement (1880), Fricks phys. Technik, 6. Aufl. II, S. 133 und Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. S. 703).

Im Prinzip könnte man die mechanische Wirkung der Kristallisation sogar zur Konstruktion eines thermodynamischen Motors benutzen. Würde man beispielweise eine U-förmige Röhre mit heißgesättigter Salzlösung füllen, den einen Schenkel mit Blase zubinden und einen halbringförmig gestalteten Salzkörper so auflegen, daß er mit dem einen Ende auf der Blase aufsteht, mit dem anderen in den offenen Schenkel eintaucht, und alsdann die Lösung in dem geschlossenen Schenkel durch beständige Kühlung in übersättigtem Zustande erhalten, so würde eine kontinuierliche Verschiebung des Salzkörpers vom kalten zum heißen Ende eintreten, welche man dazu benutzen könnte, ein Rad in Umdrehung zu setzen. Die Bewegung des Rades wird so lange dauern, als die Temperaturdifferenz der beiden Schenkel des U-förmigen Rohres andauert; man hat also einen thermodynamischen Motor, auf welchen die bekannten Sätze solcher Motoren anwendbar sein müssen. Die Quelle der erzeugten Bewegungsenergie ist offenbar die Wärme, und die Größe der geleisteten Arbeit muß dem vorhandenen Temperaturgefälle entsprechen. Die eigentümliche Bildung von Tonerdedendriten[5] durch Oxydation von Aluminiumamalgam ist ein weiteres hierher gehöriges Beispiel. Die Umkehrbarkeit solcher Motoren ist allerdings sehr fraglich.

Es gibt übrigens ganz ähnliche, umkehrbare Erscheinungen, bei welchen die Kraft nicht die Adsorptionskraft, sondern die Elastizität ist (vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 18, 1885 **38**, 396, 1889).

Würde man z. B. einen Jodsilberkristall zwischen zwei federnde Silberelektroden einklemmen, so würde die Anode fortwährend dünner, die Kathode dicker werden, das Silber der Anode also im Sinne des positiven Stromes durch den Kristall hindurchwandern, während der Kristall selbst durch die Federkraft der Elektroden in gleichem Maße im Sinne des negativen Stromes zur Anode hin verschoben würde, so daß der Zwischenraum in stets gleicher Weise vollkommen ausgefüllt bliebe (Fig. 387 und 388).

Würde man umgekehrt zwischen zwei als Elektroden dienende Jodsilberkristalle einen Silberstab als Brücke einklemmen, so würde dieser an der Anode, wo er selbst Kathode ist, wachsen, an der Kathode dagegen abnehmen, somit, da der Stand der Elektroden als unverrückbar vorausgesetzt ist, sich im Sinne des positiven Stromes verschieben, im gleichen Sinne, wie auch das Silber in unsichtbarer Form durch die Kristalle hindurchwandert, gerade als ob der unsichtbare Silberstrom in der Anode beim Heraustreten sich zum sichtbaren Silberstab verdichtete und dieser sichtbare Silberstrom an der Kathode sich wieder, in unsichtbare Fäden zerteilt, durch die Masse der Kathode

[1] Siehe auch Askenasy, Kapillaritätsversuche an einem System dünner Platten, Heidelberg 1900.

[2] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 829 (Fig. 358) und S. 832 (Fig. 360) 1888; Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 301, 1894; Coehn, Wied. Ann. **74**, 217, 1898.

[3] Diese Tatsache wurde festgestellt von Dr. M. Richter, Direktor der Akt.-Gesellschaft Färberei vorm. E. Printz in Karlsruhe, welcher die Erscheinungen am 12. Februar 1904 in großem Maßstabe der chemischen Gesellschaft in Karlsruhe vorführte, sowie das Ausbleiben derselben, wenn das Benzin durch geeignete Zusätze leitend gemacht wird (Richter, Die Benzinbrände, Berlin, Oppenheim, 1893).

[4] Siehe auch Schmauß, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **15**, 86, 1902.

[5] Siehe Biernacki, Wied. Ann. **59**, 664, 1896.

hindurch fortsetzte. Die Bewegung des Silberdrahtes ließe sich geradezu, wie z. B. in Fig. 389 angedeutet ist, zur Hebung eine Gewichtes oder zu anderweitiger Arbeitsleistung verwerten.

Wird die Richtung des Stromes umgekehrt, so kehrt sich auch die Richtung des Silberstromes, also die Bewegung des Silberstäbchens um, und würde die Umkehr des Stromes in regelmäßigen Intervallen etwa durch einen konstant rotierenden Kommutator bewirkt, so müsste genau in demselben Takte auch das Silberstäbchen zwischen den Elektroden sich hin und her wiegen. Wechselstrom würde dieselbe Wirkung haben, und man könnte somit auch eine Art Telephon nach diesem Prinzip konstruieren.

Daran wird sich natürlich nichts ändern, wenn Zweigleitungen von Jodsilber zwischen den Elektroden angebracht würden, d. h. wenn das Silberstäbchen in der Richtung der Stromlinien in den Hohlraum einer festen Jodsilbermasse eingeklemmt wäre (Fig. 390a), ja die Beobachtung gestaltet sich gerade in diesem Falle besonders einfach. Fig. 391 zeigt einen hierzu geeigneten Objektträger, sowie den zum Schutze des Objektivs nötigen, von Wasser durchströmten Schirm. Silberteilchen bilden sich in Hohlräumen der Masse infolge der Verdunstung von Jod bei wiederholter Stromumkehr von selbst. Kommt ein Teilchen an den Rand einer Luftblase, so erhält es zunächst auf seiner negativen Seite einen Stiel, nach Umkehr des Stromes erhält es einen zweiten Stiel auf der entgegengesetzten Seite, der frühere Stiel bleibt zum Teil stehen, vermutlich weil ein Teil des ausgeschiedenen Jods nicht wieder gebunden wird, sondern sich in die Luftblase verflüchtigt, und auf solche Weise bilden sich also mehr oder weniger geknickte oder zerknitterte U-förmige Bogen, welche in gleichem Takte, in dem man den Strom kommutiert, sich hin und

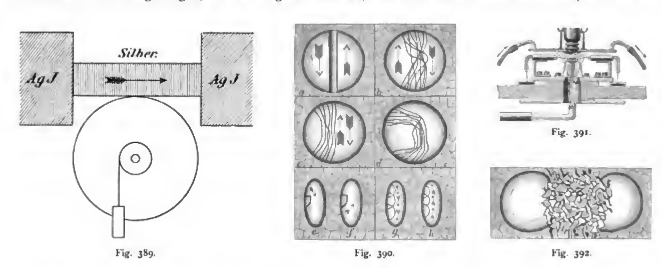


Fig. 389. Fig. 390. Fig. 391. Fig. 392.

her wiegen (Fig. 390 e—h). Bald finden sich noch mehr ein, und die Blase erfüllt sich längs ihres Randes mit einer Reihe von Silberbogen, die sich fortwährend drehen, am einen Ende abnehmend, am anderen zunehmend und sofort die Rotationsrichtung ändernd, wenn der Strom seine Richtung umkehrt (Fig. 390 c—d). In der Regel zerfasern sich allmählich diese Bogen in mehrere, und bei großen Luftblasen bilden sich oft sehr komplizierte vielfach verästelte Gebilde. Bei längerer Dauer des Stromes nehmen schließlich die Fäden diametrale Lage an, etwa wie Fig. 390b zeigt. Je nach der Richtung des Stromes verschieben sie sich in der Richtung des einen oder anderen Pfeiles, ganz wie es die eingangs erwähnte Theorie fordert. Die Kontaktstellen der Fäden mit der Jodsilbermasse bleiben während des elektrolytischen Prozesses durchaus ungeändert. Man beobachtet weder eine Korrosion derselben, noch Bedeckung mit Flüssigkeit, noch oberflächliche Schmelzung. Die Fäden wachsen am einen Ende aus der vollkommen durchsichtigen festen kristallisierten Masse ohne allen Übergang heraus und ziehen sich am anderen Ende in dieselbe hinein, daselbst ebenso ganz spurlos verschwindend, ohne dass die Struktur des Kristalls sich in irgend einer Weise änderte.

Dass solche Silberfäden während ihres Wachstums eine sehr beträchtliche Kraft ausüben und Arbeit leisten können, geht nicht allein daraus hervor, daß sie sich selbst verbiegen und krümmen, falls ein Hindernis ihrer Verlängerung entgegensteht, sondern insbesondere auch daraus, daß sie imstande sind, unter Umständen sprengend zu wirken. Eine solche Sprengwirkung lässt sich beobachten, wenn dem Jodsilber eine Spur Bromsilber beigemischt wird. Es bildet sich dann eine leichter schmelzbare Mischung, welche noch flüssig bleibt, wenn die Hauptmasse bereits erstarrt ist und den Zusammenhang der einzelnen Jodsilberkristalle lockert. Die Silberteilchen kriechen dann in den Spalten zwischen den Kristallen fort und erweitern dieselben derart, daß die einzelnen Körner isoliert werden

und nur durch die Silberfäden miteinander in Verbindung stehen. Das Ganze gleicht schließlich einem Ameisenhaufen, alles bewegt sich durcheinander, und kaum hat ein Körnchen einen Haltepunkt gefunden, so wird es bei Umkehr des Stromes wieder fortgeschleudert. Fig. 392 zeigt zwei Luftblasen, welche ursprünglich durch einen Streifen festen Jodsilbers getrennt waren. Dieser Streifen ist jetzt gerade in Auflösung begriffen, man sieht die Silberfäden sich hindurchschlängeln und die einzelnen Körner auseinander treiben.

Einen Motor könnte man theoretisch auch in folgender Weise erhalten. Es möge ein regulärer Jodsilberkristall in die Fuge eines aufgeschlitzten Ringes aus Silberdraht eingeklemmt sein. In diesen Ring schiebe man einen Magnetstab, so daß derselbe einen elektrischen Strom induziert.

Infolge der elektrolytischen Wirkung dieses Stromes auf den Jodsilberkristall muß dann das eine Ende des Silberkristalls wachsen, während das andere abnimmt. Dieses Wachstum kann aber nicht in die feste Kristallmasse hinein erfolgen, es wird vielmehr der Draht (ganz wie ein effloreszierender Kristall) von der Jodsilbermasse weggedrückt, so daß der Ring sich dreht und ein Rad in Umdrehung versetzen kann. Beim Herausziehen des Magnetstabes wird die entgegengesetzte Drehung eintreten, und erfolgt das Verschieben des Magnetstabes etwa mittels eines Kurbelmechanismus in gleichmäßigem Takte, so wird man durch den oszillierenden Silberring einen ähnlichen Kurbelmechanismus in Bewegung setzen, also kontinuierliche Drehung erzeugen können. (Unter Benutzung des Prinzips der sog. Unipolarinduktion würde sich auch direkt kontinuierliche Drehung hervorbringen lassen.)

Augenscheinlich muß bei einer derartigen »elektrischen Kraftübertragung« die gewonnene Arbeit, abgesehen von den Verlusten durch Erwärmung der Leitungen usw., der aufgewendeten Arbeit entsprechen. Durch Anwendung der bekannten Gesetze über die elektrische Arbeit ist somit abermals ein Mittel gegeben, die Natur der auffälligen Kraftwirkung näher zu erforschen[1].

Erweist sich die Maschine als umkehrbar, d. h. zu Übertragung der Kraft in umgekehrter Richtung fähig, was bis jetzt noch nicht feststeht, so würde damit bewiesen sein, daß man auch durch Druck (zwischen Jodsilber und Silber) einen kontinuierlichen (piezo-) elektrischen Strom erzeugen kann.

Als wirksame Kraft muß offenbar die Elastizität betrachtet werden, denn am negativen Pol werden infolge der elektrolytischen Silberausscheidung die Jodsilbermoleküle an der Oberfläche des Kristalls um die Dicke der ausgeschiedenen molekularen Silberschicht tiefer liegen, sie werden somit durch die elastischen Kräfte wieder gehoben werden, ganz ähnlich, wie wenn man auf mechanische Weise eine Vertiefung hervorgebracht hätte, und diese elastische Kraft ist es, welche die anliegende Silberelektrode zurückdrängt und so die scheinbare Wirkung der Kristallisationskraft hervorbringt[2].

Jedenfalls kommt bei diesen Erscheinungen die Unhaltbarkeit der Quinckeschen Auffassung der Kristallisation und somit auch seiner Ansicht über die flüssigen Kristalle sehr deutlich zum Ausdruck. Sowohl Silber, wie Jodsilber sind feste Körper, die wässerige und die ölige Flüssigkeit, welche zur Kristallbildung notwendig sein sollen, fehlen hier vollkommen.

6. Molekulare Richtkraft.

Von dem wachsenden Kristall werden die neu hinzukommenden Moleküle nicht nur festgehalten, sondern auch in parallele Stellung gebracht. Welches ist die Natur dieser molekularen Richtkraft?

Früher habe ich mich gelegentlich in dem Sinne ausgesprochen, die Annahme einer besonderen Richtkraft oder einer richtenden Wirkung der Kristallisationskraft sei unnötig, indem die Moleküle in der Lage festgehalten werden, in welcher sie sich vermöge ihrer Form am besten in das vorhandene Aggregat einfügen[3].

Ich war zu jener Ansicht gelangt durch die Erfahrung, daß wesentliche Bedingung der Kristallisation, Löslichkeit der betreffenden Substanz ist, was sich namentlich deutlich bei der Entstehung chemischer Niederschläge zeigte[4], so daß ich schon damals, da Kristalle auch aus Schmelzen oder Dämpfen sich bilden können, auf Löslichkeit des festen Körpers im Schmelzfluß oder Dampfe, also stoffliche Verschiedenheit der Aggregatzustände eines Körpers

[1] Es sei hier auch hingewiesen auf die scheinbaren Verschiebungen von Jodsilberkristallen in geschmolzenem Jodsilber beim Durchgang des Stromes, wobei sich vermutlich ebenfalls mechanische Kraftwirkungen konstatieren lassen werden (O. Lehmann, Wied. Ann. **38**, 396, 1889). Auffallenderweise finden sich diese Erscheinungen meines Wissens bis jetzt in keinem Handbuch der Physik oder physikalischen Chemie erwähnt. Gleiches gilt von den Erscheinungen der »elektrischen Diffusion«, welche ebenfalls auf mikroskopischem Wege gefunden worden sind und wohl deshalb einem gewissen Mißtrauen begegnen (siehe O. L., Wied. Ann. **52**, 455, 1894 und Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 301, 1894).

[2] Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik, I, 226, 1888; Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1, 1851, Braun, Pogg. Ann. **153**, 556, 1874, Wied. Ann. **4**, 95, 476, 1877; Liversidge, Chem. News **34**, 68, 1879; Hutchings, ibid. **117**, 180; Readwin, ibid. **144**, 186, 195; Collins, ibid. **154**.

[3] Tutton (Zeitschr. f. Kryst. **27**, 278, 1896) stimmt dieser Auffassung bei.

[4] Versuche, welche dies bestätigen, hat auch Aretowski (Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 353, 1896) ausgeführt.

geschlossen hatte, sowie auf Lösung elektrolytisch sich ausscheidender Metalle in der Flüssigkeit an der Oberfläche der Kathode, Folgerungen, welche mit dem Ergebnis späterer Untersuchungen in gutem Einklang stehen. Auch V. Goldschmidt[1] macht die Annahme, daß die Moleküle der kristallisierbaren Substanz während der Anlagerung an den Kristall frei beweglich sein müssen. Er schreibt:

»Wir denken die gelösten Partikel in der Flüssigkeit rotierend, eventuell aneinander fortgleitend. Festwerden ist das Aufhören der Rotation durch Anheften und Einrichten der Bindekräfte. Nimmt (z. B. durch Abkühlung) die Rotation ab, so kommt ein Moment, in dem die Bindung überwiegt, und Festhalten erfolgt. Das Festhalten erfolgt in der Orientierung der günstigsten (stärksten) Bindung. Die Rotation ermöglicht eine solche Auswahl.«

Ähnlich habe ich mich früher selbst ausgesprochen, und man könnte auf diese Weise wohl die orientierte Anlagerung der Moleküle ohne Wirkung einer besonderen orientierenden Kraft verstehen. Wenig stimmt aber dazu, daß sich bei dieser Anlagerung der Moleküle, wie gezeigt, recht erhebliche Arbeitsleistungen beobachten lassen, aus welchen man darauf schließen kann, daß sich die Moleküle nicht langsam an der Kristalloberfläche bewegen, sondern mit bedeutender Vehemenz darauf zustürzen und dann, obschon sie in beliebiger Orientierung auftreffen, momentan in die richtige Stellung gebracht werden. Noch weniger lassen sich die bei fließenden und flüssigen Kristallen beobachteten Erscheinungen erklären, insbesondere die Tatsache, daß jede Störung der Struktur durch mechanische, magnetische oder elektrische Kräfte sofort nach Beseitigung der Kraftwirkung wieder verschwindet.

Jeder Biegung eines festen Kristalls oder jedem sonstigen Versuch, die Molekularanordnung zu stören, stellt sich der Widerstand der elastischen Rückwirkung entgegen. Man ist deshalb versucht, anzunehmen, die molekulare Richtkraft der Kristalle sei identisch mit der Elastizität. Die Existenz der flüssigen Kristalle, welchen Elastizität völlig fehlt, während sie in hervorragendem Maße molekulare Richtkraft besitzen, beweist, daß beide Kräfte verschieden sind.

Tammann erhebt hiergegen den Einwand, daß das Vorhandensein einer molekularen Richtkraft in Flüssigkeiten undenkbar sei, da eben eine solche Richtkraft Elastizität erzeugen müßte.

Durch ein einfaches Gleichnis kann man sich aber, meiner Meinung nach, von dem Gegenteil überzeugen. Man denke sich z. B. Bernsteinkugeln, in deren Mitte kleine Magnetnadeln eingeschlossen sind, in einer spezifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebend und in Bewegung befindlich, ähnlich wie man sich die Moleküle einer Flüssigkeit bewegt denkt. Eine anziehende Kraft zwischen zwei Kugeln kann nicht auftreten, da jede beide Magnetismen in gleicher Menge enthält. Nun erzeuge man in der Masse ein magnetisches Feld, etwa indem man an der Gefäßwand ein kleines Magnetstäbchen befestigt. Alsbald wird natürlich eine Drehung zunächst der benachbarten und dann der entfernteren Kugeln eintreten, wie sie dem Verlauf der magnetischen Kraftlinien entspricht. Es stellt sich in der Masse, gleichgültig ob sich diese in Ruhe oder in Bewegung befindet — sind doch auch im Ruhezustand die einzelnen Kugeln in Bewegung —, eine regelmäßige innere Struktur her, welche sich fortwährend erneuert und nur bedingt ist durch die Lage des an der Gefäßwand befestigten Magneten und jeder Lagenänderung desselben folgt.

Elastische Reaktionskräfte kann das System nicht zeigen, weil sich im ganzen die Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufheben[2].

Was nun die tatsächliche Erklärung der Erscheinungen auf Grund der Molekulartheorie anbelangt, so könnte man unter Annahme stäbchen- oder scheibenförmig gestalteter Moleküle im einfachsten Falle etwa die Wirkung der molekularen Stöße im Verein mit der Wirkung der Oberflächenspannung als Ursache denken. Die letztere bedingt jedenfalls, dass die an der Oberfläche befindlichen Moleküle sich derselben parallel richten. Die molekularen Stöße werden bewirken, daß die Moleküle der nächst tieferen Schicht sich parallel den der ersten richten, die der folgenden dritten parallel den der zweiten, kurz daß alle Moleküle sich tunlichst parallel zu stellen suchen, ebenso wie Drahtstifte, die in einer rechtwinkeligen Schachtel geschüttelt werden und infolge ihrer gegenseitigen Stöße den Wänden parallele Lagen anzunehmen suchen.

Ähnliches könnte man z. B. beobachten bei einem Bündel dünner benetzter Glasstäbchen, welche lediglich durch die Adhäsionskraft des Wassers zusammengehalten werden. Ein solches Bündel, das ursprünglich zylindrisch sein mag, mit geraden Endflächen, kann leicht in einen Zylinder mit schrägen Endflächen oder in eine ebene oder gewölbte Platte, einen Hohlzylinder und dergleichen verwandelt werden, ohne daß sich die Struktur verändert, d. h. so daß die Stäbchen einander parallel bleiben, während doch keine elastische Kraft vorhanden ist, die sie in dieser parallelen Stellung erhält. Die Kraft ist lediglich eine Art Kohäsion, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Für eine derartige Erklärung würde sprechen, daß bei stark verunreinigten Tropfen die Doppelbrechung sich nicht in erhebliche Tiefe unter die Oberfläche erstreckt. Indessen befriedigt doch die Annahme, die Moleküle seien gewissermaßen absolut harte Miniaturkristalle (nach Hauy), nur in geringem Maße.

[1] V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Kryst. 29. 384. 1898.

[2] Wood Phil. Mag. July, 1898) stellte sich ein ähnliches System her durch auf Quecksilber schwimmende Magnetstäbchen.

Ampères Hypothese der molekularen elektrischen Ströme in Magneten scheint eine Verbesserung der Erklärung zu ermöglichen. Die Parallelrichtung der Moleküle unserer flüssigen Kristalle unter dem Einfluß eines Magneten mag nämlich die Annahme solcher molekularer Ströme, oder wohl richtiger in kreisender Bewegung befindlicher elektrischer Atome (Elektronen) auch hier angängig erscheinen lassen.

Knotenförmige elektrische Ströme[1] können infolge der vorragenden Schleifen eine orientierende Kraft aufeinander ausüben und deshalb beispielsweise Gruppen bilden in der Art, daß sie abwechselnd im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt kreisend die Ecken eines Parallelepipedons einnehmen. Mehrere solcher Gruppen in größerer Entfernung werden sich mit Rücksicht auf die trennende Wirkung molekularer Stöße gegenseitig nicht beeinflussen, da die Wirkungen der entgegengesetzten Ströme sich nahezu aufheben; sie werden aber, falls sie einander nahe kommen, eine richtende Kraft aufeinander ausüben und sich in ein Raumgitter zu ordnen suchen.

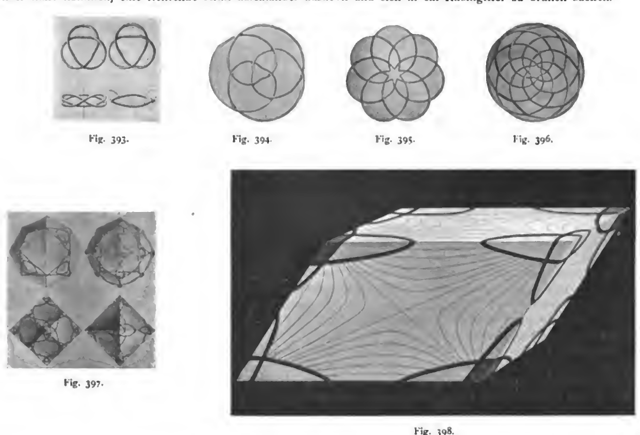


Fig. 393. Fig. 394. Fig. 395. Fig. 396.

Fig. 397.

Fig. 398.

Ich habe deshalb bereits vor längerer Zeit versucht, die Entstehung der Kristallstruktur in dieser Weise zu deuten. Die Figg. 393—397 stellen verschiedene Beispiele von knotenförmigen Strömen (knotenförmiger Bahnen elektrischer Punkte) und Systeme von solchen dar, Fig. 398 die zugehörigen magnetischen Kraftlinien.

Ich lege diesen Hypothesen keinen weiteren Wert bei, sie sollen nur zeigen, daß es nicht den Denkgesetzen widerspricht, anzunehmen, daß eine richtende Kraft ohne eine der Elastizität entsprechende Anziehungskraft zwischen den Molekülen vorhanden ist.

Beckenkamp[2] kam durch seine Untersuchungen über Ätzfiguren und thermoelektrisches Verhalten der Kristalle zuerst zu der Ansicht, daß die orientierende Wirkung der Kristallmoleküle hauptsächlich auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen sei. »Ob neben den erwähnten elektrostatischen Erscheinungen auch elektrodynamische Wirkungen zur Geltung kommen, mag späteren Untersuchungen überlassen bleiben.« Später neigt er tatsächlich der letzteren Annahme zu[3].

[1] O. Lehmann, Molekularphysik, 2, 374. 1889.
[2] Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 17. 329, 1890 und 19. 262, 1891.
[3] Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 34. 597. 1901.

»Ich habe, schreibt er, inzwischen verschiedentlich darauf hingewiesen, daß die Wärme die fragliche elektromotorische Kraft (der Molekularströme) sei, daß die Wärmebewegung der Atome elektrische Bewegungen zur Folge habe. Als dasjenige Gebilde, an welchem eine jene Atom-, resp. Molekularbewegung hemmende Reibung stattfinden könnte, käme nur der Äther in Betracht. Setzen wir aber die Existenz von Ätheratomen voraus, so muß bei konstanter Temperatur die von dem Systeme der Körperatome an die Ätheratome abgegebene Energie derjenigen gleich sein, welche jene von diesen empfangen, da ja keine äußere und auch keine innere Arbeit geleistet wird. Die Wärmebewegung der Körperatome veranlaßt bei dieser Annahme die elektrische Strömung, die dadurch veranlaßte Reibung am Äther veranlaßt diesen wieder zu einer Wirkung auf die Körperatome, so daß ein vollständiger Kreisprozeß stattfindet[1].«

Riecke[2] war durch seine Untersuchungen über Pyroelektrizität zu der Ansicht gelangt, daß die Moleküle des Turmalins in der Richtung der Säulenachse elektrisch polarisiert seien, entsprechend einer bereits von W. Thomson (1860) aufgestellten Hypothese über pyroelektrische Erregung. Die weitere Untersuchung führte dann zu folgender Vorstellung[3]:

»Jedes Molekül ist umgeben von einem System elektrischer Pole; seine Anordnung besitzt die Symmetrieverhältnisse der speziellen Gruppe, welcher der betreffende Kristall angehört. Das System ist mit dem Molekül so verbunden, daß seine Symmetrieebenen und Achsen mit den entsprechenden Symmetrieelementen des Raumgitters zusammenfallen[4].

Später versucht Riecke[5], auf Grund dieser Annahme, die Entstehung der Kristallstruktur überhaupt zu erklären. Er spricht sich hierüber in folgenden Worten aus:

»Nach einer ziemlich allgemein angenommenen Vorstellung beruht das Wachstum eines Kristalles darauf, daß ein vorhandener Kern auf die Moleküle der kristallisierenden Substanz zugleich anziehende und richtende Kräfte ausübt.«

Ein doppelter Weg scheint sich der Untersuchung darzubieten. Man kann den Kristall als ein Kontinuum betrachten. Es handelte sich dann um die Aufgabe, für den Kristall ein Analogon zu der Kapillaritätstheorie der Flüssigkeiten zu entwickeln. Der Oberflächendruck würde abhängig sein von der Lage der den Kristall begrenzenden Fläche; die in der Oberfläche des Kristalls liegenden tangentialen Spannungen würden nicht allein von der Lage der betrachteten Grenzfläche abhängen, sondern auch von der Lage der Nachbarflächen. Die tangentialen Spannungen würden in einer und derselben Fläche nach verschiedenen Richtungen verschiedene sein. Man würde zu untersuchen haben, welche Eigenschaften sich für das System der kapillaren Drucke und Spannungen aus den allgemeinen Symmetrieverhältnissen des Kristalls ergeben. Die Verfolgung dieses Weges gewinnt ein besonderes Interesse durch die von Lehmann entdeckten fundamentalen Erscheinungen, nach denen der kristallinische Zustand mit den kapillaren Eigenschaften einer Flüssigkeit verträglich ist.

Der zweite Weg ist der molekulartheoretische, bei dem man von bestimmten Vorstellungen über Natur und Wechselwirkung der Moleküle ausgeht und von hier aus zu den Gesetzen des Aufbaues der Kristalle zu der Kenntnis der Oberflächendrucke und Spannungen vorzudringen sucht. Ich habe im folgenden diesen zweiten Weg eingeschlagen, weil er mir leichter schien, insbesondere weil die gewonnenen Sätze sich leichter durch die unmittelbare Anschauung kontrollieren lassen.

Was nun die Konstitution der Moleküle anbelangt, so liegt es nahe, die zwischen ihnen anzunehmenden richtenden Kräfte aus der Existenz von elektrischen oder magnetischen Polsystemen herzuleiten, welche mit den Molekülen fest verbunden sind. Die einfachste Annahme wäre die, daß jedes Molekül mit einem Paar von Polen verbunden sei, daß es also ein permanentes elektrisches oder magnetisches Moment besitze. Doch stieß ich gerade bei dieser Annahme auf eigentümliche Schwierigkeiten, welche mich veranlaßten, von ihrer Verfolgung vorerst abzusehen, und dafür eine anscheinend kompliziertere Aufgabe in Angriff zu nehmen.«

Durch die Annahme elektrischer Ladungen, welche mit den Molekülen verbunden sind, erledigen sich auch andere Einwendungen gegen die neue Definition des Kristallzustandes, welche die Existenz von flüssigen Kristallen zuläßt, die vom Standpunkt der Kristalloptik gemacht werden können.

Für den Anhänger der alten Undulationstheorie des Lichtes ist nämlich die Annahme der Existenz flüssiger Kristalle unmöglich, da er zur Erklärung der Doppelbrechung Abhängigkeit der (optischen) Elastizität von der Rich-

[1] Siehe auch Beckenkamp, Kinet. Theorie der Drehung der Polarisationsebene, Wied. Ann. 56, 474, 1899 und Zeitschr. f. Kryst. 34, 596, 1901.

[2] Riecke, Wied. Ann. 28, 70, 1886.

[3] Riecke, Wied. Ann. 49, 462, 1893.

[4] Vgl. auch J. u. P. Curie, Zeitschr. f. Kryst. 19, 514, 1891; Pockels, N. Jahrb. f. Min. Beil. 8, 407, 1892.

[5] Riecke, Ann. d. Phys. 3, 543, 1900.

tung annehmen muß, welche natürlich bei Flüssigkeiten, deren Moleküle in beständiger Wanderung sind, nicht denkbar ist.

Nachdem heute die alte auf den falschen Satz von der Verschiebungselastizität der Flüssigkeiten aufgebaute Undulationstheorie des Lichtes gefallen und durch die elektromagnetische Theorie ersetzt ist, hat es keinen Sinn mehr, die Doppelbrechung eines Körpers auf die Elastizitätsverhältnisse zurückführen zu wollen.

Die elektromagnetische Theorie erfordert aber durchaus zur Erklärung der Dispersion usw. die Anwesenheit elektrischer Ladungen in den Molekülen, sog. Elektronen[1]. Dieselbe Annahme erfordert übrigens auch die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen, der elektrischen Entladungen und der neuen Strahlenarten. Bereits in meinem Buche Molekularphysik sind deshalb diese Erscheinungen, obschon eigentlich zur »Physik des Äthers« gehörend, mit berücksichtigt[2].

7. Kraftzentren oder Kraftlinien?

Die Erkenntnis der Existenz flüssiger Kristalle und richtender Wirkungen der Molekularkräfte bildet die äußerste unerwartete und überraschende Konsequenz, bis zu welcher bisher die Forschungen auf dem Gebiete der Physik der Materie (Molekularphysik) geführt haben. Sie trifft zusammen mit der äußersten auffallenden Konsequenz, zu welcher die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der Physik des Äthers (Entladungen) geführt haben, und zwar findet die Begegnung statt in der Annahme der Existenz masseloser Elektronen.

Die Annahme solcher Elektrizitätsatome ist allerdings durchaus nicht neu[3], sie ist vielmehr so alt als die Geschichte der Elektrizität und wurzelt ebenso wie die Annahme materieller Atome in der Eigenart unseres Denkens.

Man kann mit Kirchhoff als Aufgabe der Physik betrachten, eine möglichst exakte Beschreibung der Naturerscheinungen zu geben. Eine solche Beschreibung nützt uns aber nicht viel, wenn sie unverständlich ist, wenn wir sie nicht begreifen können, wenn wir nicht imstande sind, uns ein klares Bild von dem Vorgang zu machen, wenn wir nicht wenigstens in Gedanken die beobachteten Wirkungen durch unsere eigene Muskelkraft hervorzubringen vermögen. Eben weil bei allen Erscheinungen, die wir selbst hervorbringen können, das Gefühl der Muskeltätigkeit sich einstellt und das Bewußtsein, daß die Muskelkraft durch unseren Willen, unser unteilbares Ich hervorgebracht wird, deshalb können wir eine Naturerscheinung auf keine andere Weise begreifen, denn als Wirkung einer Kraft von der Art unserer Muskelkraft, ausgeübt von einem unteilbaren Wesen, mag dies nun materielles oder elektrisches »Atom« genannt werden.

Sobald wir versuchen, elektrische Wirkungen zu begreifen, sind wir nicht nur genötigt zur Annahme eines (unsichtbaren und unwägbaren) Agens, der »Elektrizität« oder des elektrischen Fluidums, welches diese Kräfte ausübt, wir müssen vielmehr weiterhin notwendig die Annahme machen, daß dieses Fluidum ein Aggregat von »Atomen« ist, ebenso wie ein wägbares, materielles Fluidum.

Eine für einen Menschen verständliche Beschreibung der Erscheinungen zu geben ohne diese Vorstellung, ist ganz ausgeschlossen, denn die menschliche Sprache und Schrift, die Möglichkeit sich durch Laute und Zeichen zu verständigen, beruht eben gerade darauf, daß wir in jedem Ding ein Spiegelbild unseres Ich sehen. Alle Versuche, hierüber hinwegzukommen unter großem Aufwand an mathematischen Zeichen, durch Aufwand komplizierter Systeme von Gleichungen und Funktionen führen lediglich zur Selbsttäuschung, denn diese mathematischen Zeichen sind nur Abkürzungen, und das Endresultat muß sich schließlich doch, wenn es verständlich sein soll, durch Worte und Sätze der gewöhnlichen Sprache ausdrücken lassen. Diese beruht aber auf dem Vergleich aller Dinge mit unserem eigenen Ich, wie schon Protagoras erkannte, dessen Satz »der Mensch ist das Maß aller Dinge« trotz allen aufgewandten Scharfsinns auch heute nach bald 2000 Jahren noch nicht widerlegt ist.

Auch Kirchhoff[4], welcher »bewegende Kräfte« einfach definiert als Produkte einer Konstanten (Masse) mit »beschleunigenden Kräften« (Beschleunigungen), gibt zu, daß man auf diesem Wege keine »vollständige Definition« des Kraftbegriffs zu geben vermag[5].

---

[1] Siehe W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. 3, 9, 1901. Beibl. 28, 253, 1904; H. A. Lorenz, Sichtbare und unsichtbare Bewegungen, Braunschweig 1903; Mme. Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, Braunschweig 1904.

[2] Eine vollkommenere und durch neuere Forschungen vervollständigte Darstellung findet man in meinem Buche: »Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen«, Halle 1898, welches ergänzt wird durch die nachstehenden Abhandlungen:

Über Elektrisierung der Luft durch Glimmentladungen, Ann. d. Phys. 6, 661, 1901; Gasentladung in weiten Gefäßen, ibid. 7, 1, 1902; Der dunkle Kathodenraum, Verh. d. Nat. Ver. Karlsruhe 15, 33, 1902 und 17, 1904; Boltzmann-Festschrift 1904, S. 287.

[3] Siehe Nernst, Theoret. Chem. 1903, S. 389. Helmholtz ist nicht, wie zuweilen angenommen wird, der Entdecker der Elektrizitätsatome (vgl. O. Lehmann, Entladungen 1898, S. 110), er hat nur zuerst ihre Größe bestimmt.

[4] G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, Leipzig, Teubner, 1876, Vorrede, S. IV.

[5] Er äußert sich (l. c. S. 23): »Über den Begriff einer bewegenden Kraft, den wir hiermit einführen, können wir folgendes sagen: eine bewegende Kraft entspricht immer einer beschleunigenden; ihr kommt, wie dieser, eine gewisse Größe und eine gewisse Richtung zu; die

Diese Kirchhoffsche Auffassung des Kraftbegriffs ist im wesentlichen keine andere als diejenige Newtons, zu welcher die Entdeckung der Gravitationskraft geführt hatte.

Wie unvollständig sie ist, geht schon daraus hervor, daß sie ein sehr wesentliches Bestimmungsstück, das gerade in den Gravitationserscheinungen die Hauptrolle spielt, den Ausgangspunkt oder das Kraftzentrum nicht enthält.

Das von Newton entdeckte Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung verlangt durchaus außer dem Angriffspunkt die Existenz eines bestimmten Ausgangspunktes, an welchem sich eine Masse befindet, die durch dieselbe Kraft eine Beschleunigung erfährt, so daß ihr Produkt mit dieser Beschleunigung dasselbe ist, wie das Produkt der am Angriffspunkte befindlichen Masse mit ihrer Beschleunigung.

Auch für unsere Muskelkraft gilt dasselbe. Sie kann nur durch Berührung wirken; sie muß den Körper, welchen sie bewegen will, in einem Punkt angreifen. Das ist aber nicht ihr einziger Angriffspunkt. Ein Arbeiter, welcher einen Wagen schiebt, wirkt nicht nur durch den Druck der Hände auf den Wagen, sondern gleichzeitig durch den Druck der Füße gegen die Erde und zwar (nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung) mit derselben Kraft. Die Erde, wird tatsächlich in entgegengesetzter Richtung verschoben, wie der Wagen, obschon wir dies nicht beobachten können, weil wir selbst auf der Erde stehen und uns gleichzeitig mit verschieben, und weil der Betrag der Verschiebung außerordentlich gering ist. Die Wirkung tritt aber sofort hervor, wenn der Arbeiter anstatt auf der Erde auf einem anderen Wagen stehend den ersten zu verschieben sucht. Er treibt dann beide Wagen in gleicher Weise auseinander, und die Tatsache, daß seine Kraft zwei Angriffspunkte besitzt, tritt sehr deutlich und auffällig hervor. Ebenso kann auch die Erde unmöglich einen Stein oder den Mond gegen sich heranziehen, ohne daß gleichzeitig ihre eigene Masse eine entgegengesetzte äquivalente Beschleunigung erfährt; die Gravitationskraft muß wie jede andere wahre Kraft, wie die Kraft eines gespannten Muskels oder einer Spiralfeder notwendig zwei Angriffspunkte haben.

Daß dies in der Newtonschen und Kirchhoffschen Definition nicht zum Ausdruck kommt, sondern nur nebenbei in dem obengenannten Gesetz ausgedrückt wird, ist ein prinzipieller Fehler der Definition, welcher sie geradezu unbrauchbar macht.

Außer den wahren Kräften gibt es nämlich noch sog. Trägheitskräfte, die von denselben wohl zu unterscheiden sind und vor allem sich dadurch kennzeichnen, daß sie nur einen Angriffspunkt besitzen.

Schiebt z. B. ein Arbeiter einen Wagen, so empfindet er einen Gegendruck, den Trägheitswiderstand des Wagens. Eine zwischen ihn und den Wagen eingefügte Federwage würde erkennen lassen, daß dieser Trägheitswiderstand ebenso groß ist, wie seine Muskelkraft. Da die Feder sich im Gleichgewicht befindet, schließt man, daß an ihren Enden entgegengesetzt gleiche Kräfte wirken müssen, denn das, was einer Kraft das Gleichgewicht halten kann, z. B. der Kraft der Feder, muß selbst eine Kraft sein. Hiernach muß der Trägheitswiderstand des Wagens mit demselben Rechte eine Kraft genannt werden, wie die Muskelkraft des Arbeiters. Er unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser dadurch, daß er nur einen einzigen Angriffspunkt besitzt. Eine Gegenwirkung existiert hier nicht.

Gleiches gilt, wenn zwei durch eine Feder verbundene, in der Drehungsebene verschiebbare Massen auf der Schwungmaschine im Gegengewicht sich befinden. Die Feder spannt sich, bis schließlich ihre elastische Kraft den beiden Zentrifugalkräften gleich geworden ist.

Hier hat man eine wahre Kraft, die Kraft der gespannten Spiralfeder, welche an beiden Massen oder Kugeln angreift, also zwei Angriffspunkte besitzt und die Zentrifugalkräfte, deren jede nur an einer Kugel angreift, also nur einen einzigen Angriffspunkt besitzt.

Trotz des scharfen Unterschiedes zwischen wahren Kräften und Trägheitskraften ist deren Unterscheidung aber doch zuweilen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Gerade bei dem letzt genannten Beispiel hat das System der beiden Trägheitskräfte zwei Angriffspunkte, könnte also aufgefaßt werden als eine wahre Kraft, welche entgegen der Wirkung der Spiralfeder die beiden Massen von der Drehachse zu entfernen sucht. Ebenso könnte man bei einem rotierenden Kreisel das Vorhandensein vieler solcher abstoßenden Kräfte annehmen.

Immerhin ist auch hier die Unterscheidung unschwer möglich. Ein System von zusammengepreßten Spiralfedern kann man nämlich beliebig im Raume wenden und drehen, nicht so dagegen einen rotierenden Kreisel. Die Stabilität der Kreiselachse gibt zu erkennen, daß den Trägheitskräften als weiteres charakteristisches Merkmal die Eigentümlichkeit zukommt, daß sie das Bestreben haben, ihre Richtung im Raume beizubehalten.

Richtungen beider stimmen überein; die Größe der bewegenden Kraft ist gleich der Größe der beschleunigenden, multipliziert mit der Masse, auf die sie wirkt; bewegende Kräfte, die gleichzeitig auf einen Punkt wirken, setzen sich gerade so zusammen, wie beschleunigende ... Der Kürze wegen wird das Beiwort bewegend fortgelassen werden.«

Aber auch in dieser Hinsicht können Unklarheiten bestehen. Auf einer Tafelwage möge z. B. ein kegelförmiger Körper tariert sein, auf welchen beständig von oben herunter ein Sandstrom auftrifft, welcher nach allen Seiten reflektiert wird. Infolge der Stöße der Sandteilchen wird die Wage eine scheinbare Gewichtszunahme anzeigen, welche durch Zulegen eines Gewichtsstückes zur Tara kompensiert werden kann. Die Schwere dieses Gewichtsstückes, welche eventuell ersetzt werden könnte durch die Kraft einer gespannten Feder oder eines Muskels, hält der Stoßkraft des Sandstrahls das Gleichgewicht, welche nichts anderes ist als eine Trägheitskraft, denn sie besitzt nur einen Angriffspunkt.

Gleiches gilt für die Stoßkraft eines Wasserstrahls. Als solche Stoßwirkungen denkt man sich auch den Wasser- oder Luftdruck. Wird an einem Gefäß, in welchem Wasser oder Luft unter Druck eingeschlossen ist, eine Stelle der Wand geöffnet, so tritt dort ein Wasser-, bezw. Luftstrahl heraus, das Gefäß selbst aber wird mit der gleichen Kraft nach der entgegengesetzten Richtung getrieben. Scheinbar hat man es hier mit einer wahren Kraft zu tun, welche die Flüssigkeit nach der einen, das Gefäß nach der entgegengesetzten Richtung treibt. Bei einer Kanone oder bei der Dampfmaschine wird ebenso das Geschoß, bezw. der Dampfkolben nach der einen Richtung getrieben, die Kanone, bezw. der Zylinder nach der entgegengesetzten.

Das Charakteristikum der beiden Angriffspunkte ist somit vorhanden und ebenso das der freien Verschiebbarkeit im Raume, denn ein mit komprimiertem Gas gefülltes Gefäß können wir mit gleicher Leichtigkeit beliebig wenden und drehen, wie ein Uhrwerk mit aufgezogener Feder, es tritt kein Widerstand auf, wie bei einem in eine Hohlkugel eingeschlossenen rotierenden Kreisel.

Nichtsdestoweniger hat man es auch hier nur mit einem System von Trägkeitskräften zu tun. Durch den Ausfluß werden im Gefäß diejenigen molekularen Bewegungszustände vorherrschend, welche von der Öffnung weggerichtet sind, da ursprünglich alle Richtungen gleichmäßig vertreten waren. Insofern sich ein Teil der unsichtbaren Bewegungsenergie der Molekule in sichtbare verwandelt, welche nicht auf das Thermometer wirkt, muß die Temperatur sinken, was die Erfahrung bestätigt. Wird umgekehrt ein Gas komprimiert, so verwandelt sich die sichtbare Bewegungsenergie vollständig in unsichtbare, das Gas erwärmt sich, Aufspeicherung von potentieller Energie wie beim Zusammendrücken einer Feder tritt nicht ein.

Verschieben wir ein Gefäß mit komprimierter Luft, so tritt auf der einen Seite Verdichtung unter Erwärmung, auf der anderen Seite Verdünnung unter Abkühlung ein. Die Wärme verwandelt sich aber alsbald in sichtbare Bewegung des Gases, und diese wieder in Wärme, es findet also kein weiterer Energieverbrauch statt, und demgemäß macht sich auch kein größerer Widerstand geltend, als wenn ein fester Körper von gleicher Masse in Bewegung gesetzt wird.

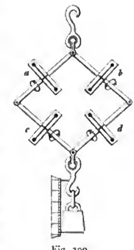


Fig. 399.

Das Bestreben der Trägheitskräfte, ihre Richtung im Raume beizubehalten, kommt also hier nicht zum Vorschein, und man könnte darum in Zweifel geraten, ob nicht vielleicht alle wahren Kräfte nur Systeme von Trägheitskräften seien.

In Wirklichkeit ist dies nicht möglich, weil Trägheitskräfte nur durch wahre Kräfte geweckt werden, die Existenz solcher also zur notwendigen Voraussetzung haben.

Nach Lord Kelvin läßt sich ein passend kombiniertes System von Kreiseln[1] (Fig. 399) im Raume beliebig wenden und drehen, erhält sich aber Deformationen gegenüber ebenso wie ein elastischer Körper. Die Kreisel müssen aber durch starre Gestänge verbunden sein, welche wahre Kräfte darstellen.

Hertz[2] hat sogar versucht, alle Kraftwirkungen zu erklären durch verborgene Bewegungen, wobei aber ebenso Verkupplungen der Masse anzunehmen sind, die die Stelle der wahren Kräfte vertreten[3]. Auch den Gasdruck können wir nicht erklären, ohne zwischen dem stoßenden Molekül und der Wand eine wahre Kraft anzunehmen, welche eben das Zurückprallen des Moleküls bedingt, ebenso wie z. B. beim Stoß eines bewegten Eisenbahnwagens auf einen ruhenden die elastische Kraft der Puffer beide auseinander treibt, den einen beschleunigend, den anderen verzögernd.

Ohne wahre Kräfte können also Trägheitskräfte nie in Funktion treten, lediglich durch Bewegungszustände die Naturerscheinungen verständlich zu erklären, ist unmöglich.

Von den beiden Angriffspunkten einer Kraft können wir, wie schon erläutert, den einen als Ausgangspunkt oder Kraftzentrum betrachten; ebenso den einen Angriffspunkt der Trägheit, z. B. eines stoßenden Wagens.

[1] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik II, 364, 1889.

[2] H. Hertz, Die Prinzipien der Mechanik, Leipzig, Barth, 1894.

[3] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 316, 1895 und Vorlesungen über Naturphilosophie, Leipzig, Veit u. Co., 1902, betrachtet die Materie als Anhäufung von Energien, was dem Sinne nach wohl auf das Gleiche hinauskommt.

Zwei Schlittschuhläufer, welche, in entgegengesetzten Richtungen aneinander vorbeifahrend, sich die Hände reichen, kommen in Umlauf um den gemeinsamen Schwerpunkt. Die Muskelkraft zieht sie gegeneinander, die Trägheitskräfte der bewegten Körper suchen sie zu entfernen. Erstere Kraft greift an beiden Individuen an, die Zentrifugalkraft nur an je einem.

Im Sinne Newtons kann man sagen, jeder Läufer sei der Ausgangspunkt einer Kraft; es seien also nicht nur eine, sondern zwei Kräfte vorhanden. Gleiches würde gelten für zwei ineinandergehakte Spiralfedern; aber auch für eine einzige, wenn wir sie an irgend einem Punkte zerschnitten und wieder verbunden denken. Und da wir diese Zerschneidung an unzähligen Stellen vorgenommen denken können, bis wir zu Atomen gelangen, so läßt sich die Kraft auch auffassen als eine Serie hintereinandergeschalteter Kräfte, deren Zahl der der Atome gleich kommt (Gesetz der Verlegbarkeit des Angriffspunkts).

Einen elastisch gespannten Faden können wir auch der Längsrichtung nach in Fasern zerlegt denken, d. h. wir haben ein System parallelgeschalteter Kräfteserien, ebenfalls entsprechend der auf den Querschnitt entfallenden Atomzahl.

Schalten wir absichtlich n Kräfte parallel, so findet sich, daß sich die Wirkung ver-n-facht, während die Länge der Kraftachse unverändert bleibt (Gesetz der Superposition der Kräfte); bei Hintereinanderschaltung wird umgekehrt die Achse n mal länger, während die Kraft sich gleich bleibt.

Wenn nun auch hiernach nichts im Wege stehen würde, jedem von zwei sich beeinflussenden Stoff- oder Elektrizitätsatomen eine besondere Kraft zuzuschreiben, so ist es doch mit dem Begriff einer wahren Kraft völlig unverträglich, sich die Atome als Kraftzentren zu denken, von welchen die Kraft nach Newtons Annahme bis ins Unendliche ins Leere hinausstrahlt, weil sie dann ja nur einen einzigen Angriffspunkt hätte. Das Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung verlangt notwendig stets einen zweiten Angriffspunkt, und dieser kann, wenn wir jedem Atom eine besondere Kraft zuschreiben, nicht ein anderes Atom sein, sondern nur ein Punkt des Zwischenmediums, wo die Muskeln der beiden Atome (um die Sache drastisch auszudrücken) ebenso wie die der Schlittschuhläufer in obigem Beispiel im Berührung stehen. Auch könnten die beiden Atome durch eine ganze Serie von Kräften (hintereinandergeschalteten Spiralfedern vergleichbar) verbunden sein. Es ist aber unmöglich, daß eine solche Kraft durch ein Nichts hervorgebracht werde, eine Kraftstrahlung durch das Vakuum ist undenkbar, wir müssen ein Zwischenmedium, den Äther, annehmen und diesem eine Art Muskulatur zuschreiben.

Der erste, welcher die Existenz zweier Angriffspunkte als das Charakteristikum einer wahren für uns begreiflichen Kraft klar erkannte, ist Faraday. Er spricht deshalb von der Achse der Kraft, der Verbindungslinie der beiden Angriffspunkte, welche übereinstimmt mit der Richtung der Kraft[1].

Greift die Kraft, wie z. B. die Reibung zwischen zwei aneinander gleitenden Körpern nicht in Punkten an, sondern in Flächen oder gar wie die Gravitationskraft an räumlich (nach drei Dimensionen) ausgedehnten Stellen, so hat man es nicht mit einer einzelnen Kraft zu tun, sondern gemäß der Atomtheorie mit einem System von Kräften. Auch hier erfordert also schon lediglich die Beschreibung der Erscheinungen die Annahme getrennter Teilchen, welche als Individuen aufzufassen sind, aber nicht als Kraftzentren im Sinne Newtons, sondern als Endigungen von Kraftfäden im Sinne Faradays.

Aber auch dann, wenn es sich nur um punktförmige oder punktförmig gedachte Massen handelt, tritt eine Unklarheit insofern auf, als unentschieden bleibt, welcher der beiden Angriffspunkte als Ausgangspunkt der Kraft zu bezeichnen ist. Soll man sagen: Die Erde zieht den Mond an oder der Mond die Erde? In Wirklichkeit existiert nur eine einzige Kraft mit Wirkung und Gegenwirkung, deren Sitz oder Zentrum aber selbstverständlich nicht an beiden Stellen zugleich sein kann, so wenig ein Mensch an zwei Orten zugleich sein kann.

Besonders deutlich kommt die Bedeutung der Kraftachse auch zur Geltung bei der Arbeitsleistung einer Kraft. Nach der üblichen Definition soll die Arbeit bestimmt sein durch das Produkt der Kraft mit der Verschiebung des Angriffspunktes in ihrer Richtung. Wird z. B. ein Stein horizontal geworfen, so leistet die Schwere fortwährend Arbeit, deren Gesamtwert sich ergibt als Produkt der Schwere des Körpers mit der Fallhöhe. Nehmen wir nun aber den ganz analogen Fall der Bewegung des Mondes um die Erde, so erteilt auch hier die Schwere dem Mond beständig Beschleunigung gegen die Erde hin, ihr Angriffspunkt verschiebt sich in ihrer Richtung, nichts-

[1] Wo dies nicht der Fall ist, müssen kompliziertere Fälle vorliegen, z. B. bei der Wirkung eines geradlinigen Stromleiters auf einen Magnetpol, wobei die Kraftrichtung senkrecht zur Achse steht. Tatsächlich haben die Untersuchungen von Hertz über die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wirkung ergeben, daß hier ein Zwischenmedium mitwirkt, und wenn es gelänge, den eigentlichen Mechanismus der Wirkung aufzudecken, würden wir wohl finden, daß auch hier die Kraftrichtung zusammenfällt mit der Kraftachse. Jedenfalls muß die Kraftachse als das ursprüngliche, die Kraft bestimmende, angesehen werden, nicht die Kraftrichtung.

destoweniger ist die Gesamtarbeit gleich Null, ebenso wie die der Feder, welche in dem oben beigezogenen Beispiel die beiden Massen auf der Schwungmaschine zusammenhält[1].

Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß sich im ersten Fall die Kraftachse fortwährend verkürzt, im zweiten Fall dagegen gleich bleibt. Das wahre Maß der Arbeit wäre also das Produkt der Kraft mit der Änderung ihrer Achse. **Druckkraft** heißt die Kraft, wenn sie strebt, ihre Achse zu verlängern, **Zugkraft** im entgegengesetzten Fall. Im Falle der Bewegung eines Magnetpols um einen Stromleiter wäre die Arbeit bedingt durch das Kontraktionsbestreben der magnetischen Kraftlinien und ihren gegenseitigen Druck.

Wir kommen also mit Faraday zu der Vorstellung, daß es **Kraftzentren** im Sinne Newtons nicht gibt, weder für Gravitationskräfte, noch Molekularkräfte, noch magnetische oder elektrische Kräfte, sondern nur **Kraftfäden**, und daß die Atome, gleichviel ob Stoff- oder Elektrizitätsatome, nur die Enden der Kraftfäden sind, Stücke mathematischer Flächen ohne Dicke, aber einen Raum umschließend, welcher nicht von Kraftfäden erfüllt ist, das **Atomvolumen**[2]. Ein solches Volumen müssen wir den Atomen zuschreiben, da sie Massen oder Stoffmengen sind, und jeder Stoff einen Raum einnimmt, für denselben Stoff sogar die Menge dem Raum, den er erfüllt, proportional ist.

Weshalb aber kommt den Kraftfadenendigungen bei den **Atomen** eine Masse zu, bei den **Elektronen** keine? Ist eine Vertauschung der Enden von Kraftfäden möglich? Können diese zerreißen, trotz des Gesetzes der Erhaltung des Stoffes und der Elektrizität? Wie erklärt sich das Gesetz der chemischen Massenwirkung? Und wie die eigentümliche Erscheinung, daß ein bewegtes Elektron, das doch keine Masse besitzt, durch seine lebendige Kraft, die doch der Masse proportional ist, imstande sein soll, ein materielles Atom zu zertrümmern[3]?

Zur letzteren Annahme führen vor allem die **Entladungserscheinungen**.

Nach der alten Vorstellung der aus Elektrizitätsatomen zusammengesetzten elektrischen Fluida, welche eine dünne Schicht auf der Oberfläche geladener Konduktoren bilden[4], wäre dort ein **elektrischer Druck** vorhanden (infolge der gegenseitigen Abstoßung der Elektrizitätsatome), welcher ein Abströmen derselben senkrecht nach außen veranlassen würde, wenn nicht das Isolationsvermögen der umgebenden Luft dies hindern würde. Man war deshalb früher der Meinung, die Entladung müsse dann stattfinden, wenn die Kraft, mit welcher die Ladung eines Konduktors von demselben nach außen getrieben wird, welche, falls sich pro Quadratmeter h Coulomb befinden, $6{,}5 \cdot 10^9 \cdot h^2$ Kilogramm pro Quadratmeter mißt, dem Druck der Atmosphäre, der 10334 kg pro Quadratmeter beträgt, gleich käme. Daraus würde folgen, daß z. B. bei einer Kugel von 1 cm Radius die Elektrizität unter Zurückdrängung der Luft ausströmen muß, sobald die Spannung den Wert 476000 Volt hat, was einigermaßen der Wirklichkeit entspricht.

In das Vakuum müßte also aus gleichem Grunde die Ausströmung schon bei der geringsten Spannung erfolgen, das Vakuum müßte sich wie ein vollkommener Leiter verhalten.

Die nähere Prüfung ergab freilich bald, daß diese Auffassung nicht zutreffend sein könne. Walsh (1773), Morgan (1785), Davy (1822) und Plücker (1859)[5] glaubten sogar, nachgewiesen zu haben, daß das absolute Vakuum geradezu ein **vollkommener Isolator** sei. Schon zu Ende des 18. Jahrhunderts behandelt diese Frage der Holländer Cuthbertson[6] mit besonderer Ausführlichkeit und verteidigt die neue Ansicht, daß das Vakuum kein Leiter sein könne, hauptsächlich auf Grund der Tatsache, daß das Licht der Entladungen mit zunehmender Verdünnung der Luft immer schwächer wird. Der Übersetzer bemerkt dazu: »Herr Cuthbertson scheint hier seinen Gegnern zu viel zu tun, denn es wird hoffentlich kein Mensch behauptet haben, daß ein **leerer Raum ein leitender Körper** sein könne; übrigens ist doch wohl so viel wahrscheinlich: wenn das Gefäß von Luft leer gepumpt ist, und sich kein anderer elektrischer Körper mehr in demselben befindet, so kann sich nichts der abstoßenden Kraft in den Teilchen der elektrischen Flüssigkeit widersetzen, und die elektrische Materie wird sich in dem ganzen Gefäß ausbreiten, ohne von leitenden Körpern herumgeführt zu werden.«

Nach Faradays Auffassung muß das vollkommene Vakuum im Gegenteil in Übereinstimmung mit den oben erwähnten scheinbaren Versuchsergebnissen geradezu ein **vollkommener Isolator** sein; es müssen darin Kraft-

---

[1] Die absolute Verschiebung ist überhaupt gleichgültig. Die Erde bewegt sich mit allen Kraftzentren auf derselben durch den Weltraum, ohne daß hierdurch eine Arbeitsleistung bedingt würde.

[2] Siehe J. Traube, Raum der Atome und Moleküle, Boltzmann-Festschrift, Leipzig, Barth, 1904, S. 430 und G. Mie, ibid. S. 326.

[3] Ionisierung durch Ionenstoß siehe Townsend, Phil. Mag. (6) 1, 198, 1901; Mme. Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, deutsch, Braunschweig 1904; Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902, S. 440.

[4] Siehe O. Lehmann, Elektrizität und Licht. Braunschweig 1895, S. 138, Fig. 111.

[5] Siehe O. Lehmann, Der dunkle Kathodenraum, Verh. d. nat. Ver. Karlsruhe 15, 33, 1902.

[6] Siehe J. Cuthbertson, Abhandl. von der Elektrizität, aus dem Holländischen, Leipzig 1876. Siehe auch Poisson und Biot, Encyclopaedia Britannica, Suppl. IV. Electricity, 76. 81 usw.

fäden bestehen können, und zwar annähernd ebensoviele wie in Luft, da das Licht, welches nach Faraday nichts anderes ist als eine wellenartig fortschreitende Änderung des elektrischen Polarisationszustandes, nicht nur ein künstliches Vakuum, sondern auch den (wie die Planetenbewegung lehrt) absolut leeren Weltraum auf ungeheure Strecken unverändert zu durchdringen vermag.

Zur Erklärung des Einflusses der Natur des Dielektrikums auf die Kapazität eines Kondensators, welche durch die Dielektrizitätskonstante zum Ausdruck kommt, ist es notwendig, eine dielektrische Polarisation der Moleküle anzunehmen, entgegengesetzt elektrische Pole derselben, an welche sich Kraftfäden anheften, deren Zug im Moment der Entladung nach Faraday die (dielektrische) Festigkeit der Moleküle übertrifft und so zur Zerreißung oder Zertrümmerung derselben führt.

Berechnet man indes diese Kraft nach dem Coulombschen Gesetz, so erweist sie sich so überaus groß, daß ganz unverständlich ist, daß die tatsächlich erforderlichen Spannungen ausreichend sind, Entladung wirklich hervorzurufen. Sie wäre beispielsweise[1] zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Wasserstoffatomen so groß, daß diese sich mit einer Beschleunigung von 6,67 Milliarden Kilometer pro Sekunde zu nähern suchen.

Man hat sich deshalb genötigt gesehen, anzunehmen, daß schon durch die Kraft der Zusammenstöße infolge der Molekulargeschwindigkeit, welche für Wasserstoff etwa 1,8 Kilometer pro Sekunde im Durchschnitt betragt, einzelne Moleküle gelockert und in Ionen zertrümmert werden.

Die Zahl solcher freien Ionen ist, falls nicht das Gas durch Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen, ultraviolettes Licht oder andere Mittel ionisiert ist, ungemein klein, so daß die Gase als fast vollkommene Isolatoren erscheinen, und zwischen zwei durch ein Gas getrennten Elektroden auch bei sehr hoher Spannungsdifferenz derselben nur ein unmerkbar schwacher Strom entsteht. Das plötzliche Anwachsen dieses (hypothetischen) äußerst schwachen Stromes im Moment der Entladung zu einem (wenn auch nur äußerst kurz dauernden) Strome von ganz ungeheurer Stärke, der als elektrischer Funke erscheint, sucht man dadurch zu erklären, daß die wenigen vorhandenen Ionen infolge der fortgesetzten Kraftwirkung des Feldes so hohe Geschwindigkeit annehmen, daß die (elektro-magnetische?) Wucht ihres Anpralls gegen Moleküle allein schon ausreicht, diese in Ionen zu zertrümmern.

Wäre die Ansicht zutreffend, so müßte sich also vor der Entladung eine schwache Strömung im Gase nachweisen lassen, wie ich sie früher schon angenommen hatte zur Erklärung der polaren Verschiedenheiten, und ganz besonders in Anbetracht des Umstandes, daß sich die dielektrische Festigkeit eines Gases (die Entladungsspannung) in sehr merkwürdiger Weise abhängig zeigt von den Dimensionen des Gefäßes und dem Vorhandensein eines magnetischen Feldes[2].

Obschon nun sehr empfindliche Mittel angewandt wurden, eine solche schwache elektrische Strömung im Gase vor Eintritt der Entladung nachzuweisen, konnte dieser Nachweis doch nicht erbracht werden.

Es muß also vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Faradaysche Kraftlinientheorie, auf welche sich hauptsächlich die von Maxwell und Hertz begründete neuere Elektrizitätslehre und Optik stützt, zutreffend ist, oder ob sie vielleicht an demselben Mangel leidet wie die ehemalige Kraftzentrentheorie von Newton, welche in neuester Zeit durch Crookes, J. J. Thomson, Lorentz und andere, insbesondere aber, infolge der Ergebnisse der Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, zu neuem Ansehen gelangt ist. Beide Theorien setzen, wie gezeigt, voraus, daß die elektrische Kraftwirkungen für uns begreiflich sein müssen, daß wir, nachdem wir ihren Mechanismus durchschaut, imstande sein müssen, sie wenigstens in Gedanken durch unsere eigene Muskelkraft nachzuahmen. Dabei muß freilich die Kraftzentrentheorie eine unvermittelte Wirkung in die Ferne annehmen, welche im gedachten Sinne niemals verständlich sein kann, so daß sie eigentlich schon von vornherein als unzureichend bezeichnet werden muß, und ein ähnlicher prinzipieller Mangel haftet aber auch der Kraftlinientheorie an, insofern zur Erklärung einer jeden einzelnen Kraftart, wie Gravitation, Kohäsion, elektrische und magnetische Kraft usw. eine besondere Muskulatur des Äthers angenommen werden mußte, was natürlich unmöglich ist.

8. Mischkristalle.

Während man annimmt, daß Zuckermoleküle in gesättiger Lösung, welche auf einen Zuckerkristall auftreffen, dort im allgemeinen zunächst festgehalten und erst später infolge der Wärmebewegung wieder fortgeschleudert werden, nimmt man an, daß zwei zusammenstoßende Zuckermoleküle stets voneinander abprallen, und daß ebenso

[1] Siehe O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen oder Entladungen. Halle, W. Knapp, 1898, S. 115.

[2] Siehe O. Lehmann, Das Vakuum als Isolator, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 287 und Verh. d. nat. Ver. Karlsruhe 17, 1904

alle, welche auf die Wände des Glasgefäßes, in welchem die Lösung enthalten sein möge, treffen, von diesen zurückgeworfen werden. Hierin liegt offenbar eine Inkonsequenz.

Die Tatsache, daß z. B. im Granit die drei denselben zusammensetzenden Mineralien vollkommen getrennt voneinander auskristallisiert sind, die tägliche Erfahrung, daß Umkristallisieren eines der bequemsten Mittel ist, einen Körper chemisch zu reinigen, ließen es allerdings als fast selbstverständlich erscheinen, daß immer nur gleichartige Teilchen sich zu einem Kristall zusammenfügen können.

Wesentlich wurde ferner diese Auffassung gestützt durch Haüys Molekularhypothese, durch welche eigentlich die wissenschaftliche Kristallographie begründet wurde. Denkt man sich die Moleküle etwa gemäß Fig. 400*a* von ähnlicher Form wie die Kristalle selbst, so ist in der Tat nicht recht einzusehen, weshalb, wie Fig. 400*c* andeutet, ein Gemisch von zwei verschiedenen Arten Kristalle von der Form der einen erzeugen soll, während doch die eingelagerten Moleküle gar nicht in diese Form hineinpassen (Fig. 400*d*), sondern das Bestreben haben, eine ganz andere Form Fig. 400*b*) zu bilden. Naturgemäß erregte deshalb Mitscherlichs Entdeckung der isomorphen Mischungen[1] großes Aufsehen, obschon der Umstand, daß hiernach sich nur Körper von gleicher Kristallform und analoger chemischer Zusammensetzung mischen könnten, mit den molekulartheoretischen Vorstellungen immerhin einigermaßen in Einklang standen.

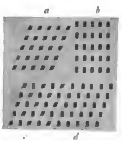


Fig. 400.

Mit um so größerer Strenge wurde aber nunmehr an dem Axiom festgehalten, daß nichtisomorphe Stoffe keine Mischkristalle bilden können, und zwar nicht nur theoretisch, sondern namentlich auch praktisch, zur Begründung eines Systems der Mineralogie.

Den Mineralogen waren freilich seit alter Zeit Fälle bekannt, daß farblose Kristalle unter Umständen auch beliebig gefärbt auftreten können, augenscheinlich infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen. Beispiele, welche Retgers aufzählt, sind: Rauchquarz (Morion), blaues Steinsalz, violetter und grüner Flußspat, blauer Anhydrit, Amethyst, Zitrin, Rosenquarz, gelber Kalkspat, rauchgrauer Schwerspat, Saphir, Rubin, farbige Diamanten, Cölestin, Cyanit, Saphirin, Spinell, Zirkon usw.

Da nicht daran gedacht werden konnte, die Verunreinigungen als isomorphe Beimischungen aufzufassen, so war nur die eine Deutung möglich, daß die Farbstoffe nicht molekular, sondern in Form mechanischer Einschlüsse, wenn auch von außerordentlicher Kleinheit, von den wachsenden Kristallen aufgenommen worden seien, somit eigentlich überhaupt nicht dem Körper des Kristalls zuzurechnen seien, so wenig wie eingewachsener Sand (S. 130).

Hiermit stimmt überein, daß sich aus manchen dieser scheinbar homogen gefärbten Kristalle der Farbstoff, falls er organischer Natur ist, herausdestillieren läßt, wie wenn er in einer porösen schwammigen Masse enthalten wäre. So fand z. B. Wyrouboff[2], daß gefärbte Flußspate Kohlenwasserstoffe enthielten, welche sich beim Erhitzen verflüchtigten, während zugleich die Farbe verschwand, und sie wasserhell wurden. Die meisten enthielten 0,009 bis 0,015 % C und 0,002 bis 0,004 % H. Bei einigen war der Kohlenwasserstoff durch Äther extrahierbar[3].

In gleicher Weise deutete man sich die zahllosen Fälle, in denen bei Herstellung chemischer Präparate statt des erwarteten farblosen Produktes ein mehr oder minder gefärbtes auskristallisiert war, das sich aber durch Umkristallisieren, Entziehen des Farbstoffes aus der Lösung durch Knochenkohle u. dergl. reinigen ließ.

Eines der ältesten Beispiele dieser Art sind die durch Eisenchlorid gefärbten Salmiakkristalle, welche bereits Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt haben soll.

Scheele (1768) nannte sie Salmiakrubinen. Eine Abbildung der mikroskopischen Erscheinungen findet sich bereits in Martin Frobenius Ledermüllers Mikroskopische Gemüts- und Augenergötzung, Nürnberg 1763.

Manche der gefärbten Mineralien erweisen sich dichroitisch, und Sénarmont[4] gelang es, wenigstens in einem Falle auch bei künstlich hergestellten Kristallen Dichroismus zu erzielen; nämlich bei Färbung von wasserhaltigem Strontiumnitrat mit ammoniakhaltigem Kampecheholzextrakt. Der Versuch ist oftmals wiederholt worden, allerdings meist ohne Erfolg[5]. Selbst die neuesten Versuche von Pelikan[6] ergaben keine gleichmäßig gefärbten Kristalle, und auch Quincke[7] weist nochmals auf deren Inhomogenität hin:

[1] E. Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. 14, 1820; 13, 1822.
[2] Wyrouboff, Bull. Soc. nat. de Moscou 39, 120, 1866 und 40, 228, 1867.
[3] Über ähnliche Versuche siehe v. Kraatz-Koschlau u. Wohler, Tschermaks min. u. petr. Mitth. 18, 4, 309, 1900 und J. Königsberger, Chemiker-Zeitung 1900. Eine Untersuchung über den Dichroismus von Mineralien hat Agafanoff (Petersburg 1902) veröffentlicht.
[4] Sénarmont, Pogg. Ann. 140, 491 und Compt. rend. 38, 101, 1854.
[5] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 51, Anmerk. 1894.
[6] Pelikan, Tschermaks min. u. petr. Mitth. 13, 258; 1893.
[7] Quincke, Ann. d. Phys. 9, 34, 1902.

»H. de Sénarmont sagt ausdrücklich, daß die Mehrzahl der Kristalle, welche sich bei Gegenwart von Alkohol, Farbstoffen oder anderen Substanzen aus wässerigen Lösungen abscheiden, im Inneren eine schwammige Masse oder ein netzförmiges Gewebe bildet, in dem die verschiedenen Unreinlichkeiten verteilt sind.«

Retgers weist darauf hin, daß Sénarmont der Meinung war, innige Mischung von Kristallsubstanz und Farbstoff sei zur Erzeugung von Dichroismus, welche seine Versuche allein bezweckten, durchaus nicht notwendig, und dies ist auch leicht zu verstehen, da schon damals den Mineralogen zahlreiche Fälle regelmäßiger Verwachsung zweier Kristallarten bekannt waren, und Frankenheim[1] z. B. bei Kristallisation von Jodkaliumlösung auf Glimmer Schaaren parallel gestellter und gegen die Achsen des Glimmers gesetzmäßig orientierter Würfelchen von Jodkalium erhalten hatte. Könnte man denselben Versuch mit einer in sehr kleinen dichroitischen Kriställchen auftretenden gefärbten Substanz ausführen, so würde dann natürlich die Glimmerplatte, wenn man auf mikroskopische Untersuchung verzichtet, scheinbar dichroitisch geworden sein. So einfach sind derartige Versuche allerdings nicht, denn, wie Retgers hervorhebt, fand de Sénarmont trotz seiner »tâtonnements infinis« nur das eine gute Beispiel (Färbung von wasserhaltigem Strontiumnitrat mit Kampecheholz, Fernambukholz, Orseille, Indigo, Lackmus, Safran und verkohlten Farbstoffen, während bei fünf anderen Substanzen (Rohrzucker, Seignettesalz, Borax, Kali- und Natronsalpeter) nur äußerst schwache Spuren von Färbung zu erhalten waren.

Retgers[2] bemerkt hierzu: Dies nach meiner Ansicht so äußerst wichtige Resultat, daß die Farbstoffaufnahme eine große Ausnahme ist, wird leider niemals erwähnt. Es ist doch eigentlich die erste experimentelle Bestätigung der Tatsache, daß ein Kristall in seinem Gefüge keine fremden Teile verträgt und sie beim Kristallisieren forttreibt.

Von größerer Bedeutung wurden diese Erfahrungen und Untersuchungen erst, als man sich bemühte, mit Hilfe starker mikroskopischer Vergrößerungen zu ermitteln, ob wirklich eingelagerte farbige Partikelchen vorliegen, oder die Farbung eine gleichmäßige »dilute« sei[3].

Doch selbst, als in einer größeren Zahl von Fällen die Färbung sich wirklich als dilute ergeben hatte, wurde dadurch dennoch niemand veranlaßt, an die Existenz von Mischkristallen nicht isomorpher Substanzen zu glauben oder auch nur daran zu denken. Hierzu führten vielmehr erst meine mikroskopischen Beobachtungen über Bildung von Schichtkristallen und die Störung der Kristallstruktur beim Zusammenkristallisieren von Salmiak mit Kupferchlorid[4].


Fig. 401.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde ich zur Beobachtung der Bildung der Eisensalmiakwürfel geführt und konnte hier leicht konstatieren, daß nicht nur die Färbung eine dilute ist, sondern namentlich, daß die Kristalle sich dunkler färben als die Lösung, einen blasseren Hof um sich erzeugend, so daß unmöglich die Färbung auf dem Umwachsen etwa in der Lösung schwebender Farbstoffpartikelchen beruhen konnte; endlich auch, daß die gefärbten Kristalle optische Störungen zeigten, die ebenfalls nicht einfach durch mechanische Einschlüsse erklärt werden konnten[5] (Fig. 401).

Retgers bemerkt dazu: »Es ist auffallend, daß mehr als ein volles Jahrhundert vergehen mußte, ehe diese merkwürdigen Mischkristalle wiederum die ihnen gebührende Aufmerksamkeit auf sich zogen und erst jüngst von Lehmann ihre richtige Deutung bekamen. — Vielleicht sind sie auch zum Glück der Wissenschaft bis jetzt ruhen geblieben, weil sie in den zwanziger Jahren eine gefährliche Waffe in der Hand der Gegner des Isomorphismus (wie Hauy, Marx, Brooke usw.) gewesen wären gegen die schöne Entdeckung von Mitscherlich«[6].

In der Tat war die Aufnahme, welche die Ergebnisse meiner mikroskopischen Untersuchungen über Mischkristalle fanden, nicht minder schroff ablehnend, als die oben dargelegte Aufnahme der Entdeckung flüssiger Kristalle. Einer der hervorragendsten Sachverständigen auf diesem Gebiete, H. Kopp, sprach sich in schärfster Weise dagegen aus[7], und da einesteils niemand die Versuche aus eigener Anschauung kannte, andernteils dem Gewicht einer Autorität wie H. Kopp gegenüber das meinige verschwindend war, blieben die Ergebnisse ohne jede weitere Kritik völlig unbeachtet. Noch heute gibt es kein Hand- und Lehrbuch, in welchem, abgesehen von flüchtigen Zitaten meiner Arbeit, auch nur ein kurzer Hinweis darauf zu finden wäre, daß es mikroskopische Untersuchungen waren, die eine völlige Umwälzung der bis dahin gültigen Anschauungen hervorbrachten.

Der große Widerstand, welcher sich der Tatsache, daß auch nicht isomorphe Substanzen Mischkristalle bilden können, entgegenstellte, erklärt sich in einfacher Weise dadurch, daß man einesteils das System der Mineralogie,

[1] Frankenheim, Pogg. Ann. 37, 521, 1836.

[2] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 600, 1893.

[3] Fischer (Kritisch mikroskopisch-mineralogische Studien, 1869, S. 46) führte zuerst die Bezeichnung »dilute« Färbung ein.

[4] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 489, 1877 und 8, 433, 1883.

[5] Näheres hierüber siehe weiter unten unter: »Doppelbrechung durch Druck«.

[6] Vgl. auch Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 145, 1892.

[7] H. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1114, 1884 und O. Lehmann, ibid. S. 1733.

welches hauptsächlich auf der Lehre von den isomorphen Mischungen beruht, sowie auch die chemische Systematik — wurde doch der Satz von den isomorphen Mischungen zu Molekulargewichtsbestimmungen verwertet — hierdurch in sehr bedenklicher Weise bedroht glaubte.

Nachdem nun aber die Folgezeit immer mehr Beispiele von Mischkristallen nicht isomorpher Substanzen brachte, nachdem es insbesondere van 't Hoff gelungen war, die Lösungsgesetze auf Mischkistalle zu übertragen, konnte die Tatsache nicht länger unbeachtet bleiben.

Ähnlich wie bei den flüssigen Kristallen findet man nun meist die Sache so dargestellt, daß es eine selbstverständliche Konsequenz der Theorien der physikalischen Chemie sei, daß derartige Mischungen existieren müssen, was ja in der Meinung des Unerfahrenen sicher das Ansehen jener Theorien sehr fördern mag, aber recht bedauerlich ist, insofern dieses Verfahren die mikroskopische Methode, eines der bequemsten und nützlichsten Hilfsmittel der Forschung auf diesem Gebiete, (insoweit sie rasche qualitative Vorprüfung ermöglicht, die natürlich, wenn nötig durch quantitative Nachprüfung ergänzt werden kann), aus der wissenschaftlichen Werkstätte verbannt und hierdurch den Fortschritt der Forschung geradezu schädigt. Wie reiches Material für solche Untersuchungen pflegt in größeren, chemischen Laboratorien angehäuft zu sein, und wie gering wäre die Arbeit einer mikroskopischen Durchprüfung! Sie wird aber nicht ausgeführt, weil die mikroskopische Methode nicht bekannt ist, oder weil sie durch die unberechtigte, schroffe Abweisung der Resultate verdächtigt wurde! Man kann ja den Einwand erheben, die Auffindung nicht isomorpher Mischungen wäre mit der Zeit auch ohne Mikroskop gelungen — für welche Entdeckung wäre ähnliches nicht zutreffend — mittels des Mikroskops war es aber möglich, in sehr kurzer Zeit eine sehr große Menge von Tatsachen zu sammeln und so weit aus rascher zu genauen Resultaten zu gelangen, als auf gewöhnlichem Wege, bei welchem sehr wesentliche Erscheinungen wie die Homogenität der Mischkristalle, die Hofbildung (Fig. 401) usw. sich der Beobachtung völlig entziehen.

Jene mikroskopischen Beobachtungen ließen, wie besonders in der zitierten Erwiderung an H. Kopp ausgeführt ist, gleichzeitig deutlich erkennen, daß die herkömmliche Auffassung, die Einlagerung der fremden Substanz finde in die Moleküle des Kristalles statt, nicht zutreffend sein könne, daß vielmehr Einlagerung zwischen die Moleküle angenommen werden müsse.

Man nahm nämlich bis dahin an, daß die Bausteine, aus welchen die Kristalle zusammengesetzt sind, die Kristallmoleküle, nicht einfache chemische Moleküle seien, sondern Komplexe von sehr zahlreichen chemischen Molekülen, da die Homogenität der isomorphen Mischungen zu beweisen schien, daß jedes kleinste Teilchen, d. h. jedes Kristallmolekül dieselbe Beschaffenheit haben, also die Mischung der Stoffe im Molekül selbst sich vollziehen müsse, was nicht anders möglich ist, als wenn dieses aus einer sehr großen Anzahl einfacher chemischer Moleküle besteht.

Später sind gegen diese Annahme manche Einwendungen geltend gemacht worden, namentlich nachdem Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes in Lösungen und im festen Zustande gefunden[1] waren.

Auf Grund derartiger Bestimmungen äußert sich van 't Hoff[2] »daß der feste Zustand sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern daß auch bei fest gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemischer Art denkbar einfachsten Molekulargröße entsprechen und höchstens den doppelten Wert haben«. In gleichem Sinne äußert sich Küster[3], welcher Kristallmoleküle und chemische Moleküle für identisch hält:

»Die vorstehenden Resultate und schon früher veröffentlichte lehren, wie weitgehend an flüssigen Lösungen aufgefundene Gesetzmäßigkeiten auf isomorphe Mischungen und feste Lösungen übertragbar sind; gewisse Mineralogen aber werden gut tun, zu versuchen, in Zukunft womöglich auch ohne die vielgeliebten riesengroßen[4] und fein säuberlich »façettierten« Kristallmoleküle auszukommen[5]«.

Nach Kuntze und Hertz soll das Kristallmolekül höchstens das doppelte Molekulargewicht besitzen.

Brillouin[6] kam auf Grund der Annahme, daß die Existenz von Kristallflächen auf der der Wirkung der Oberflächenspannung beruht, zu dem Ergebnis, die Kristallmoleküle könnten aus nicht mehr als 4 oder 5 chemischen Molekülen bestehen.

[1] Siehe van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 336, 1890; Nernst, ibid. 8, 110, 1891; 9, 137, 1892.

[2] van 't Hoff, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chem. 2. Heft, 2. Aufl. S. 65; vgl. auch Rothmund in Dammers Handb. d. anorg. Chem. 4, 26.

[3] Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 373, 1895.

[4] T. S. Hunt (Chem. News 62, 302—306; 317—319) »berechnet« das Kristallmolekül des Kalkspats zu 584 $CaCO_3$, das des Quarzes zu 945 SiO_2 usw.

[5] Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 167, 1895; Fock, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 273, 4.

[6] Brillouin, Ann. Chim. Phys. 1895, 540.

Fock[1] nimmt einfache Kristallmoleküle an, ebenso Reinders[2], während dagegen Müller[3] und Hollmann[4] zusammengesetzte Moleküle annahmen.

Im Gegensatz hierzu kommt Wegscheider[5] auf Grund der Voraussetzungen: 1) isomorphe Mischungen sind feste Lösungen, 2) sämtliche Moleküle eines Mischkristalls sind ähnlich zusammengesetzt, zu dem Ergebnis: »die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle entspricht den Tatsachen besser als die Annahme einfacher Moleküle«.

Ich selbst habe mich auf anderem Wege davon überzeugt, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Misch- und Schichtkristallen besteht, nämlich durch Herstellung von Übergangsformen, sog. morphotroper Mischungen, worüber weiter unten berichtet wird.

Bereits im Jahre 1883[6] habe ich mich veranlaßt gesehen, in dieser Hinsicht gegen Brügelmann auf das hinzuweisen, was darüber schon in meiner ersten Arbeit steht[7], bezüglich der Mischungen von Kupferchlorid und Salmiak.

Dort heißt es nämlich: »Im letzteren Falle wird häufig die fremde Substanz in Form kleiner Partikelchen oder in feinster Verteilung zwischen den Molekülen des wachsenden Kristalles aufgenommen.«

Es erschien mir so hinlänglich klar ausgedrückt, daß ich Mischkristalle, seien sie nun isomorph oder nicht isomorph, so auffasse, daß sich die fremde Substanz in feinster Verteilung, d. h. in (physikalische) Moleküle zerteilt zwischen die Moleküle des wachsendes Kristalles einlagert (also nicht etwa so, wie dies bezüglich des Isomorphismus gewönlich geschah) als Einlagerung einiger fremder chemischer Moleküle in ein physikalisches.

Daß man früher diese sehr naheliegende Annahme nicht gemacht hatte und auch bis in die neueste Zeit ablehnte, sie zu akzeptieren, hat seinen guten Grund. Er ist zu finden auf dem Gebiet der theoretischen Chemie, welche für wasserhaltige Salze und sog. Molekülverbindungen weder eine Strukturformel zu geben, noch ein entsprechendes Molekulargewicht zu konstatieren vermag. Diese Stoffe sind in den Augen des theoretischen Chemikers nichts anderes als physikalische Gemenge, als welche ich Mischkristalle betrachte, d. h. Mischungen, bei welchen Moleküle der einen Substanz sich zwischen die der anderen eingelagert haben.

Freilich ergibt sich dabei die Schwierigkeit, daß solche sog. Molekularverbindungen nach bestimmten Verhältnissen stattfinden, isomorphe Mischungen dagegen in allen möglichen, und daß erstere nicht, wohl aber letztere Eigenschaften zeigen, welche zwischen denjenigen der Komponenten die Mitte halten.

Meine Ausführungen richten sich deshalb insbesondere auch gegen eine Schrift von A. Naumann[8], in welcher die Auffassung vertreten wird, daß es zweierlei, ihrem Wesen nach identische Molekülverbindungen gebe, solche nach festen und solche nach veränderlichen Verhältnissen.

An anderer Stelle[9] heißt es aus gleichem Grunde:

»Die Beobachtung zeigt also wieder sehr klar, daß ein solches Zusammenkristallisieren zweier Salze sehr wohl zu unterscheiden ist von der Bildung eigentlicher Molekülverbindungen (d. h. von Doppelsalzen oder wasserhaltigen Salzen). Letztere Verbindungen finden nach festen Verhältnissen statt, erstere nach variabeln genau wie die Lösungen eines Salzes in Wasser, die Mischung zweier Kohlenwasserstoffe, die Legierung zweier Metalle[10]. Doppelsalze und wasserhaltige Salze können ohne Zersetzung als Ganzes von einem anderen Kristall aufgenommen werden, ganz ebenso, wie sie sich auch ohne Zersetzung und unter Wahrung aller ihrer charakteristischen Eigenschaften in einer Flüssigkeit auflösen können, wenn schon in der Regel bis zu einem mehr oder minder hohen Grade Dissoziation eintritt. Molekülverbindungen mit festen Verhältnissen beruhen nach der einer meiner früheren Arbeiten zugrunde liegenden Theorie auf der Vereinigung mehrerer chemischen Moleküle (Atomgruppen) zu einem physikalischen (Komplexe chemischer Moleküle), solche nach veränderlichen Verhältnissen sind keine eigentlichen Verbindungen,

---

[1] Fock, Zeitschr. f. Krist. **28**, 237. 1897, Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**. 536, 1897; Fock, l. c. **25**. 74, 1898; Bodländer, N. Jahrb. f. Min. 12, Beilagebd. 111.

[2] Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 358, 1899.

[3] W. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 358, 1899.

[4] Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 203. 212, 1901; **40**, 577, 1902.

[5] Wegscheider, Boltzmann-Festschrift, Leipzig, Barth, 1904. S 377.

[6] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **8**, 528, 1883.

[7] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 494, 1877.

[8] A. Naumann, Molekülverbindungen, Heidelberg 1872. S. 18.

[9] O. Lehmann, Mikrokristallographische Untersuchungen. Zeitschr. f. Kryst. **8**, 441, 1883.

[10] D. h. sie könnten als feste Lösungen bezeichnet werden, wenn sich erweisen ließe, daß sie durch Hineindiffundieren der einen Substanz in die andere entstehen (siehe auch O. Lehmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**,1735. 1884). Gläser in geschmolzenem Zustande gemischt, bilden jedenfalls auch nach dem Erstarren noch eine Lösung, welche man insofern mit Recht als feste Lösung bezeichnet. Man wird auch annehmen können, daß der osmotische Druck im Sinne van 't Hoffs, welcher vor der Erstarrung vorhanden war, durch diese keine Änderung erfährt. Da sich aber mit der Erstarrung Verschiebungselastizität einstellt, so ist es fraglich, ob derselbe wirklich noch zur Geltung kommen und Diffusion hervorbringen kann.

sondern unterscheiden sich von reinen ungemischten Substanzen nur dadurch, daß ihre (physikalischen) Moleküle nicht sämtlich gleichartig sind, sondern mehr oder weniger solche einer anderen Substanz unter sich enthalten. Gäbe es ein Sieb, mit Hilfe dessen wir verschieden gestaltete Moleküle voneinander sondern könnten, so wäre die Sonderung möglich bei Mischungen, nicht aber bei eigentlichen Molekülverbindungen.«

Auch Retgers (l. c.) schloß sich dieser Auffassung an, indem er sagt:

»Bei isomorphen Mischungen hat man es höchst wahrscheinlich mit Ersatz von Kristallmolekülen zu tun. Die fast vollkommene Gleichheit von Kristallwinkeln und Molekularvolumina zweier isomorpher Körper macht diese Annahme sehr wahrscheinlich. Wäre man z. B. imstande, einen blaßgrünen Mischkristall von Zink- und Nickelvitriol mit so starker Vergrößerung zu beobachten, daß die einzelnen Kistallmoleküle sichtbar würden, so würde man einzelne dunkelgrüne Kristallmoleküle von reinem Nickelvitriol zwischen denen von farblosem Zinkvitriol liegen sehen. Es paßt so ein grünes Kriställchen ganz genau zwischen die farblosen. Man würde dagegen keine blaßgrünen Kristallmoleküle sehen, d. h. solche, worin die Mischung der beiden Sulfate schon bei den chemischen Molekülen stattgefunden hat.« ... Daß der Autor es für richtig hält seine Ansicht in so drastischer Weise darzulegen, läßt erkennen, daß sie mit der damals herrschenden durchaus nicht übereinstimmte.

Bei aller Anerkennung der wesentlichen Verdienste, die sich Retgers durch die Feststellung der quantitativen Verhältnisse auf diesem Gebiete erworben hat, erscheint es mir übrigens nicht recht verständlich, weshalb Roozeboom[1] sagt:

»Die wichtigste Tatsache, die Retgers zum ersten Male klar ins Licht gestellt hat, ist wohl die innige Mischfähigkeit isomorpher Salze, wie diese durch die sorgfältigen Bestimmungen des spez. Gewichtes entscheidend erwiesen wurde, und die nicht passender zum Ausdruck gebracht werden kann, als durch die Bezeichnung »feste Lösung«, die van 'tHoff[2] dafür zuerst vorgeschlagen hat«.

Meines Erachtens trifft dies nicht zu[3], da mikroskopische Untersuchungen weitaus empfindlicher sind hinsichtlich der Prüfung der Homogenität als Bestimmungen des spez. Gewichtes. Ebenso wenig hat Retgers[4] zuerst die Bildung farbiger Mischkristalle untersucht (l. c. 514), denn meine eigenen mikroskopischen Untersuchungen, die sich fast ausschließlich auf farbige Mischkristalle beziehen, datieren von viel früherer Zeit[5] und sind z. T. auch an zweifellos isomorphen Körpern ausgeführt (z. B. an von Nietzki dargestellten Nickel- und Kobaltverbindungen[6]).

Was van 'tHoffs Theorie betrifft, so nimmt dieser Autor ausdrücklich Bezug auf meine Untersuchungen, gibt auch keine eigenen Versuchsergebnisse an. Die Jahre vor Erscheinen der fragl. Abhandlung hatte er die Freundlichkeit mir (in Aachen) Gelegenheit zu geben, ihm meine Versuche über Salmiakmischkristalle (Fig. 409) mittels des Projektionsmikroskops vorzuführen, und ich hatte den Eindruck, daß diese Demonstrationen für ihn überzeugend waren, daß entgegen der allgemein herrschenden Ansicht nicht nur bei isomorphen Körpern Mischkristalle möglich seien. Lediglich eine neue »Bezeichnung« ist van 'tHoffs Übertragung der Gesetze der Lösungen auf Mischkristalle keineswegs, vielmehr der Ausdruck einer neuen sehr wertvollen Tatsache, die aber eines Beweises bedarf, wie weiter unten noch näher erörtert werden soll.

Wären isomorphe Mischungen Einlagerungen in die Kristallmoleküle nach der alten Anschauung, nicht-isomorphe aber Einlagerungen zwischen die Moleküle, so müßte sich ein deutlicher Unterschied im Verhalten der beiden Arten von Mischkristallen zeigen. Die Erfahrung lehrt aber, daß beide durch stetige Übergänge verbunden sind.

Nachdem Groth darauf aufmerksam gemacht hatte, daß neben der Isomorphie, welche auch als kristallographische Verwandtschaft ersten Grades bezeichnet werden könnte[7], noch eine zweite solcher Art existiert, die Morphotropie, bei welcher infolge geringer Abweichungen der chemischen Zusammensetzungen entsprechende geringe Abweichungen der Kristallform auftreten, lag es nahe, zu vermuten, daß auch bei solchen in morphotroper Beziehung stehenden Substanzen Mischung möglich sein würde, obschon dies allerdings auch bei manchen isomorphen Stoffen (K, Na, Li) nicht zutrifft[8].

Hintze sagt bezüglich dieser morphotropen Mischungen[9]:

---

[1] Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 510, 1891.

[2] Van 'tHoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 322, 1890.

[3] Ganz abgesehen, daß »feste Lösungen« nicht eine Bezeichnung, sondern eine Behauptung ausdrückt.

[4] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 6, 1891.

[5] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 15, 1887.

[6] Insbesondere Oxalsäuredoppelsalze mit Alkalien, die mir Herr Arzruni zur Verfügung gestellt hatte. Gerade hierüber habe ich indes nichts publiziert, da Arzruni selbst eine eingehendere Untersuchung beabsichtigte, außerdem aber solche isomorphen Mischungen bereits in großer Zahl bekannt waren, die Untersuchung also nichts prinzipiell Neues lehrte.

[7] Groth, Habilit.-Schrift, Berlin 1870.

[8] Vgl. Krickmeyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 89, 1896.

[9] Hintze, Verh. d. nat. Ver. Bonn, Jahrg. 41, 5. Folge, Bd. 1, S. 274.

»Mit demselben Schritt, mit welchem wir dazu übergehen, die durch Substitution in einer Verbindung hervorgebrachte Veränderung ... zu verfolgen ..., treten wir auch der Frage gegenüber, ob die Vereinigung zweier chemisch analoger Verbindungen im Sinne der Mischung, der sog. isomorphen Mischung, nur so lange möglich ist, als diese beiden Verbindungen noch in demselben System kristallisieren, oder auch dann, wenn die morphotropische Kraft des substituierenden Elementes den einen Körper bereits in ein anderes System übergeführt hat, mit Erhaltung kristallographischer Beziehungen.«

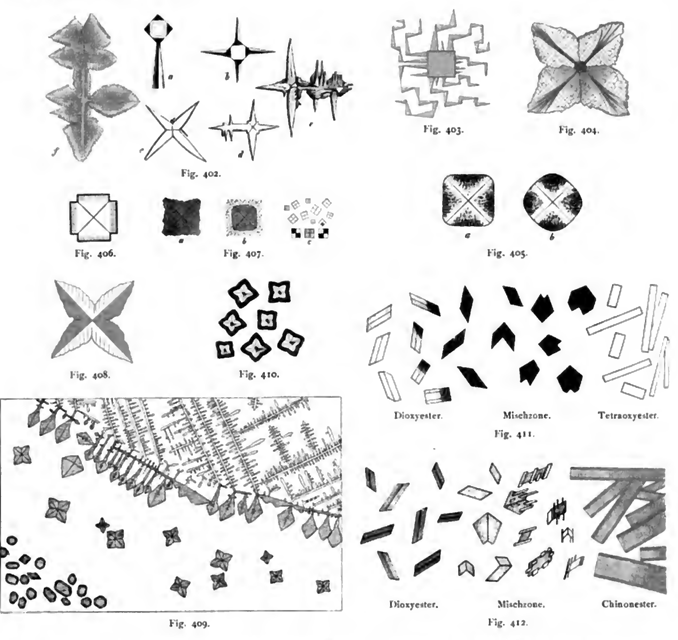


Fig. 402. Fig. 403. Fig. 404. Fig. 405. Fig. 406. Fig. 407. Fig. 408. Fig. 409. Fig. 410. Fig. 411. Fig. 412.

Gelegenheit zur Untersuchung eines solchen Falles gab die Entdeckung der Mischbarkeit von Dioxyterephtalsäureester und Succinylobernsteinsäureester durch Herrmann[1].

Bezüglich der gefundenen Einzelheiten sei auf meine diesbezügliche Abhandlung[2] verwiesen. Ebenso bezüglich der Ergebnisse bei verwandten Stoffen. Fig. 411 zeigt die Kristallisation an der Grenze von Dioxychinonparadikarbon-

[1] Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2235, 1886.

[2] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 15, 1887 und Molekularphysik. I. 469, 1888.

säureester und Chinondihydroparadikarbonsäureester, Fig. 412 diejenige an der Grenze von Tetraoxybenzolparadikarbonsäureester und Dioxychinonparadikarbonsäureester (nach Herrmanns Bezeichnungsweise).

Muthmann[1] untersuchte ebenfalls verwandte Stoffe nämlich Mischungen des p-Diamidoterephtalsäureesters mit dem Diimid des Succinylobernsteinsäureesters. Er schreibt über den Befund:

»Bringt man einige Kriställchen des gelben Imids in eine gesättigte Xylollösung der Amidoverbindung, so kann man mit Hilfe des Lehmannschen Mikroskopes beobachten, daß sie in derselben weiter wachsen und sich mit einer orangerot gefärbten Schicht umrinden; daneben scheiden sich beide Modifikationen der Amidoverbindung ab. Mischt man die Lösungen beider Substanzen und läßt verdunsten, so entsteht eine einheitliche Kristallisation; die Farbe der Kriställchen ist gelbrot, sie liegt zwischen der der beiden Körper.«

Das Imid kristallisiert hexagonal trapezoedrisch-tetartoedrisch, die Amidoverbindung hat eine rhomboedrische und eine monosymmetrische Modifikation.

Aus einer Lösung in Essigäther, welche beide Stoffe zu gleichen Teilen erhielt, entstanden tetartoedrische Kristalle. »Die Moleküle der rhomboedrisch kristallisierenden Substanz vermögen sich also in die tetartoedrischen Kristalle einzulagern, ohne daß sie eine wesentliche Änderung oder Störung in der Kristallform hervorbringen.«

Andere Mischkristalle entstanden aus einer Lösung, welche 80% der Amidoverbindung und 20% Imid enthielten. »Wenn Moleküle von dem tetartoedrisch kristallisierenden Imid in die rhomboedrischen Kristalle der Amidoverbindung eingelagert sind, so ist in bezug auf die Endflächen die Symmetrie in bedeutendem Maße gestört, und zwar geht aus den für die Polkantenwinkel gefundenen Werten hervor, daß die Moleküle eine Lage zueinander einzunehmen streben, welche der Struktur eines monosymmetrischen Kristalles entspricht«.

Diese Untersuchungen lassen deutlich erkennen, daß auch wohl recht vollkommene Mischkristalle auftreten können bei Körpern, die nicht isomorph sind, sondern nur morphotrop verwandt, daß somit keine scharfe Grenze existieren kann gegen Mischungen, die weder isomorph, noch morphotrop genannt werden können[2].

Übrigens wurden um jene Zeit auch schon andere Stimmen laut, welche dafür sprachen, daß ein Unterschied zwischen Misch- und Schichtkristallen nicht besteht. So sagt Tschermak[3]:

»Die isomorphen Mischungen sind überhaupt dadurch erklärt, daß man sie als innige parallele Verwachsungen bezeichnet.«

Nach v. Fedorow[4] gibt es aus theoretischen Gründen überhaupt keinen wahren Isomorphismus, sondern nur gegenseitige Anpassung der sich mischenden Moleküle.

Ambronn und Le Blanc[5] wollten gefunden haben, daß isomorphe Mischungen nicht molekulare, sondern nur grobkörnige Gemenge der Komponenten sind, was sich aber später als irrig erwies.

In der zitierten Abhandlung vom Jahre 1887 habe ich auch eine Zusammenstellung der verschiedenen Grade von Mischbarkeit gegeben, welcher sich Retgers im wesentlichen angeschlossen hat, sowie auch Nernst[6].

Letzterer gibt seiner Ansicht in folgender Weise Ausdruck: »Die Fähigkeit fester Stoffe ein molekulares festes Gemisch zu bilden ist eine ganz allgemeine; in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkristalle nur innerhalb gewisser Grenzen, nämlich derer der gegenseitigen Sättigung[7] darstellbar.

Jeder feste Stoff vermag also jede andere Substanz mindestens spurenweise aufzunehmen und mit ihr eine wenn auch meistens äußerst verdünnte Lösung zu bilden. . . Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so daß man die Fähigkeit innerhalb weiter Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkristalle zu bilden, fast ausschließlich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft«.

In Fortsetzung der oben erwähnten Untersuchungen fand ich dann eine große Menge von Beispielen für dilute Färbung und Erzeugung von künstlichem Dichroismus bei farblosen Kristallen[8], welche nicht mit den beigemischten Farbstoffen isomorph sind.

Diese zahlreichen Beobachtungen (ca. 300 Fälle) haben wesentlich zur Befestigung der Ansicht beigetragen. Auffallend ist, daß sie Nernst[9] gar nicht berücksichtigt. Er äußert sich: »So kommt dem Salmiak die uns nach unseren bisherigen Erfahrungen freilich ziemlich vereinzelt stehende Eigenschaft zu, chemisch ganz heterogene

[1] Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 15, 77, 1888.
[2] Auch die S. 122 erwähnten Mischungen von Azoxyanisol und Azoanisol dürften hierher zu rechnen sein.
[3] Tschermak, Lehrb. d. Min. Wien 1884, S. 248.
[4] v. Fedorow, Zeitschr. f. Kryst. 30, 17, 1898.
[5] Ambronn u. Le Blanc, Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. Juli, 1894.
[6] Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. Stuttgart 1903, S. 121, 185 u. 487.
[7] Das Wort »Sättigung« setzt natürlich als selbstverständlich voraus, daß Mischkristalle feste Lösungen sind.
[8] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543. 1891 und Wied. Ann. 51, 47. 1894.
[9] Nernst, l. c. S. 186.

Stoffe bis zu einem gewissen Grade in sich aufzunehmen[1]; festes Benzol vermag mit Jod gemischt auszukristallisieren[2].«

Daß man solche Fälle früher nicht gefunden hat, hängt jedenfalls auch damit zusammen, daß man meist nur Salze untersuchte. In den oben besprochenen Arbeiten von Quincke z. B. wird bei der Kristallbildung immer von »Salzlösungen« gesprochen. Nach dem Erscheinen meiner letzterwähnten Arbeit bemühte man sich deshalb, die künstliche Färbung zunächst bei Salzen hervorzubringen.

So machte Retgers ähnliche Beobachtungen bei Kristallen von Kaliumsulfat, welche er mit Bismarckbraun und Modebraun zu färben vermochte[3], und Gaubert[4] bei den Nitraten von Baryum, Strontium und Blei, welche sich mit Methylenblau färben ließen; im allgemeinen sind aber gerade die Salze am wenigsten geeignet.

Immerhin ist die Zahl der Fälle, in welchen Mischung beobachtet wurde, relativ klein gegen die Zahl der überhaupt untersuchten Fälle, so daß zugleich als erwiesen gelten kann, daß die Ansicht Brügelmanns[5], es seien überhaupt alle Stoffe unter günstigen Bedingungen in allen Verhältnissen mischbar, nicht zutreffen kann.

Brügelmann, der Autor der Bezeichnungen Misch- und Schichtkristalle, schreibt unter Bezugnahme auf meine Beobachtungen bei den erwähnten Mischungen von Salmiak mit anderen Stoffen:

»Physikalische Momente und nicht, wie man bisher annahm, die chemische Zusammensetzung sind das wesentlich Bedingende für die Art der Kristallisation.«

Unter »kombinierter Kristallisation« sind sowohl die Bildungen des Zusammenkristallisierens, wie des Überwachsens zu verstehen. Um aber auch für jeden dieser beiden Fälle deutliche, den Unterschied derselben sofort markierende, aber dennoch korrespondierende Ausdrücke zur Hand zu haben, halte ich es für zweckmäßig, wie geschehen, die durch Zusammenkristallisieren erhaltenen Kristalle stets gemischte oder Mischkristalle und die durch Überwachsen entstandenen stets geschichtete oder Schichtkristalle zu nennen.«

Brügelmanns »Gesetz der kombinierten Kristallisation« lautet: »Mischkristalle entstehen nach Maßgabe gleichzeitigen Überganges aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand und Schichtkristalle nach Maßgabe gleicher Prädisposition, aber nacheinander folgenden Überganges aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand.«

»Das gemischte Kristallisieren findet, selbst für die verschiedensten Verbindungen und in durch die Abscheidungs- und Erstarrungsverhältnisse geregelten und wechselnden Mengen statt, nach Maßgabe gleichzeitiger Kristallisation der Komponenten[6].«

Brügelmann übersieht hierbei, daß, wenn in einer Lösung z. B. von $CaSO_4$ und K_2CrO_7, $CuSO_4$ bezüglich eines $CuSO_4$-Kristalles und K_2CrO_7 bezuglich eines K_2CrO_7-Kristalles gerade gesättigt ist, deshalb doch nicht K_2CrO_7 bezüglich eines $CrSO_4$-Kristalles und umgekehrt gesättigt ist, und deshalb, wenn auch z. B. $CuSO_4$ zur Abscheidung gelangt, die Lösung bezüglich K_2CrO_7 übersättigt bleiben kann, und schließlich an einer anderen Stelle gleichzeitig K_2CrO_7 ausscheidet.

Wären die Kristalle nach Quinckes Ansicht Schaummassen, so könnte man allerdings gleiche Mischbarkeit erwarten wie bei Flüssigkeiten.

9. Aufzehren.

Brügelmanns Auffassung hängt zusammen mit der damals noch allgemein verbreiteten erst durch meine mikroskopischen Untersuchungen über die »Aufzehrungserscheinungen« beseitigten Auffassung, es gebe für jede Lösung nur einen Sattigungspunkt. War derselbe überschritten, so konnte auch ein Kristall einer anderen Substanz die Kristallisation unter Umständen auslösen, der Sättigungspunkt aber kann — so meinte man — durch die Wahl dieser Substanz nicht beeinflußt werden, er ist eine für die betr. Lösung charakteristische konstante Größe[7]. Beispielsweise sagt Frankenheim[8]:

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8, 438, 1883; Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 385, 1892.

[2] Beckmann und Stock, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 107, 1895.

[3] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 34, 1894.

[4] Gaubert, Beibl. 25. 119, 1901.

[5] Brügelmann, Chem. Centralbl. 13, 522, 527, 1882 u. 14. 471. 493, 507, 1883.

[6] Brügelmann, Über die Kristallisation, Beobachtungen und Folgerungen, 1884. (Verlag d. Verf.)

[7] Auffallenderweise kommt diese Auffassung auch noch in der neuesten Auflage von Nernsts Theoretischer Chemie (S. 182) zum Ausdruck. Es heißt dort: »In neuester Zeit hat Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 330, 1897) die Fähigkeit einer kristallisierten Substanz, die Übersättigung einer zweiten aufzuheben und so als Keim für ihre Kristallisation zu dienen, als Kennzeichen der Isomorphie vorgeschlagen. Es scheint dies sehr beachtenswerte Kriterium eine Kombination der Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, und der Fähigkeit gegenseitiger Überwachsung zu sein.« Nach meiner Auffassung besitzt die übersättigte Lösung einen Sättigungspunkt in bezug auf die isomorphe Substanz, welcher verschieden ist von dem in bezug auf die reine, und man wird allerdings vielleicht nach der Differenz dieser beiden Sättigungspunkte den Grad der kristallographischen oder physikalischen Verwandtschaft beurteilen können.

[8] Frankenheim, Pogg. Ann. 113. 491, 1861.

»Was die isomorphen Salze betrifft, so habe ich mich vergeblich bemüht, bei ihnen einen Einfluß auf die Überschmelzung aufzufinden. Kalkspat und salpetersaures Natron haben fast gleiche Gestalt; ich konnte aber niemals bemerken, daß die Anwesenheit eines Kalkspats die Übersättigung von salpetersaurem Natron leichter verhinderte als irgend ein anderer Kristall. Ebensowenig wirkten andere Salze, die ich untersuchte, wenn nicht etwa eine chemische Wirkung oder eine Auflösung eintrat. Jedenfalls steht in dieser Beziehung die Wirkung eines isomorphen Kristalles derjenigen eines gleichartigen weit nach.«

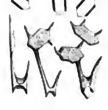
Sehr klar spricht sich in dieser Hinsicht Ostwald[1] aus.

Derselbe berichtet, daß er sich noch im Jahre 1875 unter dem Einfluß von Kopps und Löwels Darstellung sehr viele Mühe gegeben habe, die sprungweise Änderung des Zustandes von Glaubersalzlösungen in der Nähe von 30°, wo die Löslichkeitskurve entsprechend der Umwandlungstemperatur einen Knick zeigt, durch Bestimmung der thermischen Ausdehnung nachzuweisen, und daß er erst durch weitere Experimente auf anderem Gebiete im Jahre 1880 erkannt habe, daß eine Änderung nur bei der festen, nicht bei der flüssigen Phase eintritt, d. h. daß den beiden Modifikationen entsprechend, über und unter der Umwandlungstemperatur zwei verschiedene Sättigungspunkte vorhanden sind.

Weit früher schon waren aber diese Verhältnisse durch mikroskopische Untersuchungen aufgeklärt. Läßt man nämlich in einer Lösung, aus welcher sich zwei Modifikationen ausscheiden können, Kristalle der beiden Stoffe einige Zeit nebeneinander liegen, so wird im allgemeinen infolge der Verschiedenheit der Löslichkeit nach und nach die eine Kristallsorte von der anderen »aufgezehrt«.

Die Erscheinung wurde wohl zuerst von Ehrenberg[2] bei Kochsalz mittels des Mikroskops beobachtet. In der Kälte sah er beim Verdunsten einer Kochsalzlösung anfänglich große sechsseitige Tafeln des Chlornatriumhydrats, sodann die gewöhnlichen Würfel des wasserfreien Salzes entstehen. Letztere zehrten die sechsseitigen Tafeln sehr rasch auf, indem diese überall da, wo sich ein Würfel in der Nähe befand, eine Ausbuchtung erhielten, die in gleichem Maße wie der Würfel immer größer wurde, augenscheinlich deshalb, weil das Material, das sich an den letzteren ansetzte, aus dem verschwindenden Teil der Hydratkristalle durch Abspaltung des Kristallwassers beim Auflösungsprozeß gebildet wurde.

Dieselbe Erscheinung beobachtete später G. Rose (1839) bei Niederschlägen von kohlensaurem Kalk, Frankenheim (1837) bei Kristallisation von Salpeter, Marchand (1841) bei Niederschlägen von chlorisatinsaurem Bleioxyd, Löwel (1850) bei Glaubersalz usw. Diese vereinzelten Beobachtungen haben aber, wie das Beispiel Frankenheims und Löwels zeigt, zunächst noch keineswegs zu einer klaren Auffassung der Ursache des Aufzehrens geführt.


Fig. 413.

Ich selbst habe eine Menge derartiger Fälle[3] beobachtet, unter welchen die bereits besprochene Aufzehrung der Schwefelglobuliten durch Schwefelkristalle besonders hervorzuheben wäre. Beispielsweise stellt Fig. 413 im oberen Teile regelmäßige Kriställchen eines Niederschlages von Chlorblei dar, welche durch die verzerrten Kristalle einer anderen, der gewöhnlichen Modifikation des Chlorbleies, die von unten her heranwachsen, nach und nach aufgezehrt werden. Sobald eine Kristallspitze der stabilen Modifikation einen Kristall der labilen berührt, wächst derselbe mit solcher Schnelligkeit in diesen hinein, daß scheinbar blitzschnell ein rauher Überzug über dem Kristall entsteht, aus welchem da und dort neue Spitzen hervorwachsen, wie an drei der gezeichneten Kristalle deutlich zu erkennen ist. Andere Beispiele werden in dem Kapitel über Polymorphismus beschrieben.

Anfänglich hatte ich natürlich ebensowenig wie die andern erwähnten Beobachter der Erscheinung eine Ahnung davon, daß hier zwei verschiedene Sättigungspunkte der Lösung in Betracht zu ziehen seien. Durch Häufung des Beobachtungsmaterials und vorsichtig tastendes Prüfen kam ich aber doch bald auf den richtigen Weg.

Daß die Aufzehrung von Globuliten (Tröpfchen) in der Nähe von Kristallen durch verschiedene Löslichkeit, d. h. Verschiedenheit des Sättigungspunktes bedingt ist, findet sich in der Tat bereits in meiner ersten Arbeit[4] klar ausgesprochen; ebenso dasselbe für wasserhaltige Kristalle und polymorphe Modifikationen[5].

Es heißt dort z. B.: »Wenn die Lösung in bezug auf die eine Verbindung konzentriert (übersättigt), in bezug auf die andere verdünnt ist, werden die Kristalle der ersteren wachsen, die der letzteren sich auflösen usw.

[1] W. Ostwald, Zur Lehre von den Löslichkeitslinien. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 503, 1903.

[2] Ehrenberg, Pogg. Ann. 36, 237, 1835. Siehe auch O. Lehmann, Molekurlarphysik, Leipzig, W. Engelmann, 1889, Bd. I, S. 536.

[3] Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik, I, 153—219. 595—605, 627—636, 662—682 (polymorphe Modifikationen), 665—671 (wasserhaltige Salze) usw.

[4] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 474. Nr. 5 u. 6, 1877.

[5] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 101, 1877.

und (S. 475): Es kann der Fall eintreten, daß die Lösung für beide Modifikationen übersättigt ist, indes für die eine in stärkerem Grade, so daß in dem Hofe eines wachsenden Kristalles der einen dieselbe nur für diesen noch übersättigt ist, nicht mehr für die andere. Ist also letztere in der Nähe, so muß sich dieselbe auflösen. In der Tat können wir diese Erscheinung bei den sämtlichen zahlreichen hierher gehörigen Fällen ausnahmslos beobachten «

Ähnliche Stellen finden sich mehrfach in der Arbeit, auch die Erklärung, weshalb die Löslichkeit der beiden Modifikationen verschieden ist. Gedruckt ist die Arbeit drei Jahre, bevor Ostwald nach obiger Angabe die Bedeutung der festen Phase für die Sättigungstemperatur entdeckt hat.

Demnach scheint es mir durchaus nicht zutreffend zu sein, wenn Roozeboom[1] berichtet:

»Erst seit 1885 ist von mehreren Seiten das Prinzip erkannt, daß von Sättigung einer Lösung nur in bezug auf einen bestimmten Körper die Rede sein kann.... Ostwald hat seine Allgemeinheit an mehreren Stellen seines Lehrbuches (1885) deutlich ausgesprochen und daraus für besondere Fälle Konsequenzen gezogen. Seit der nämlichen Zeit ist es als notwendige Folge der Änderung des Gleichgewichtes eines Systems mit der Anzahl und der Natur der ihn zusammensetzenden Phasen, hervorgegangen aus den thermodynamischen und experimentellen Untersuchungen von van der Waals, Le Chatelier und mir selbst.«

Auch bezüglich der Bildung von Mischkristallen glaube ich mich mit genügender Deutlichkeit schon weit früher dahin ausgesprochen zu haben, daß der Sättigungspunkt der gemischten Lösung von dem vorhandenen festen Kristall abhängt.

In einer der ersten Arbeiten[2] wird hierüber berichtet:

»Befindet sich neben der kristallisierenden Substanz noch eine zweite in Lösung, und zwar in solcher Menge, daß die Lösung derselben in bezug auf die Kristalle der ersten Substanz gesättigt ist, dann setzen sich diese fremden Moleküle zuweilen in regelmäßiger Stellung zwischen die der ersten und ziehen nun entweder solche ihrer Art an sich, oder solche der ersten, je nach dem Gehalte der Lösung, und es entsteht ein eigentümliches Kristallaggregat, welches zwar in seinem äußeren Habitus einem regelmäßigen Kristall durchaus ähnlich sehen kann, seinem inneren Bau nach dagegen aus zwei ganz fremdartigen Kristallen besteht. Häufig verrät sich diese anomale Struktur auch durch Anomalien der Form. Wenn z. B. die erste Substanz nadelförmig kristallisiert, die fremde in Oktaedern, so sind bei letzterer drei Richtungen gleichwertig, es können sich also die Nadeln in drei Arten an die Oktaeder anlegen, so daß sternförmige Gebilde entstehen müssen, die mit Zwillingsbildungen sehr große Ähnlichkeit besitzen[3].«

In einer anderen ebenfalls vor 1885 erschienenen Arbeit heißt es[4]:

»Sind zwei Substanzen gleichzeitig in Lösung, z. B. KCl und KNO_3, so kann nach meinen Anschauungen jede derselben hinsichtlich der Kristallisationserscheinungen betrachtet werden, als gelöst in der Lösung der andern. Die betrachtete Lösung kann demnach aufgefaßt werden als Lösung von KCl in KNO_3-Lösung oder als Lösung von KNO_3 in KCl-Lösung. Die Temperatur der Ausscheidung einer Substanz aus einer Lösung wird nun bedingt durch das Vorhandensein von Ansatzpunkten. Sei z. B. gegeben eine heiße Lösung von KCl, die etwa bei 50° gesättigt ist. Ein eingehängter KCl-Kristall löst sich, solange die Lösung noch heiß ist, auf und fährt fort, sich aufzulösen, bis die Temperatur auf 50° gesunken ist. Sinkt sie unter 50°, so wächst derselbe. Ein eingehängtes Stück Kohle würde vielleicht schon bei 60° eine Ausscheidung veranlassen, dieselbe kann jedoch nur einen äußerst dünnen Überzug auf der Kohle veranlassen, da ein dickerer sich eben wie ein KCl-Kristall verhalten würde. (Hierher gehören die sog. Absorptionserscheinungen von Farbstoffen usw.). Ein eingehängtes Stück Glas würde vielleicht erst bei 40° eine Ausscheidung veranlassen. Man könnte also die Lösung bis 40° abkühlen, ohne daß sie kristallisiert. (Hierher gehören die Erscheinungen der übersättigten Lösungen und überkühlten Schmelzflüsse.)

Die genannte Lösung hätte also mehrere Sättigungspunkte, nämlich einen Sättigungspunkt bezüglich Kohle (60°), einen solchen bezüglich KCl (50°) und einen solchen bezüglich Glas (40°), kurz einen Sättigungspunkt für jeden beliebigen festen Körper.

Ist eine Lösung eines Gemenges gegeben, z. B. von KCl und KNO_3, so wird ein Mischkristall entstehen, wenn die Lösung von KCl in KNO_3-Lösung und die von KNO_3 in KCl-Lösung gleichzeitig gesättigt sind, etwa in bezug auf einen KCl-Kristall. Es entstehen dann KCl-Würfel, welche auch KNO_3 enthalten. Sind die Lösungen nicht auch zugleich beide gesättigt in bezug auf einen KNO_3-Kristall, so wird dieser in dem Gemenge rein und nicht als Mischkristall weiter wachsen, obschon die KCl-Würfel auch KNO_3 enthalten.«

[1] Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 507, 1891.
[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 13, 510, 1881.
[3] Vgl. die aus Molekularphysik I entnommenen Figuren 402—410 auf S. 156.
[4] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8, 527, 1883

Diese Vorstellungen waren in erster Linie entstanden durch die Beobachtungen über das Zusammenkristallisieren von Salmiak mit Kupferchlorid, Eisenchlorid und anderem; sie erregten indes lebhaften Widerspruch[1].

Wesentliche weitere Aufklärung über die Löslichkeitsverhältnisse der Mischkristalle brachten die Arbeiten von Klocke[2].

Wenn oben bemerkt wurde, daß ein Mischkristall in einer Lösung seiner Bestandteile dann wachse, wenn diese, sowohl als Lösung der einen wie der anderen Substanz betrachtet, ihren Sättigungspunkt in bezug auf Kristalle des einen erreiche, so ist dies nicht ganz korrekt, gilt vielmehr in Strenge nur für Bildung von Schichtkristallen. Für Bildung von Mischkristallen ist erforderlich, daß der Sättigungspunkt in Bezug auf Mischkristalle erreicht werde, und dieser fällt im allgemeinen, wie die soeben erwähnten Versuche von Klocke zeigen, mit dem bezüglich einer der beiden reinen Substanzen nicht zusammen, sondern entspricht einer geringeren Konzentration. Würde man z. B. in eine Lösung des Gemenges von Chromalaun und gewöhnlichem Alaun, welche Mischkristalle ausscheidet, Kristalle der beiden reinen Salze einbringen, so wachsen sie nicht weiter, sondern lösen sich im Gegenteil auf und erhalten die Lösung in bezug auf die Mischkristalle im übersättigten Zustande, so daß die Mischkristalle ihr Wachstum fortsetzen und erst einstellen, wenn sämtliche eingebrachten reinen Kristalle verschwunden sind. Die reinen Kristalle werden von den Mischkristallen »aufgezehrt«; diese stellen also einen stabileren Zustand der Materie dar, als die einfache grobkörnige Mischung der getrennten Stoffe.

In dieser Hinsicht kann man den Vorgang vergleichen mit der Bildung chemischer Verbindungen, wobei ebenfalls die Materie einem stabileren Zustande zustrebt und potentielle Energie der chemischen Trennung verloren geht.

Noch mehr erinnert die Bildung von Mischkristallen an die Bildung von Flüssigkeitsgemischen. Wendet man auf die Lösungstension das Daltonsche Gesetz der Partialdrucke an (vgl. Nernst l. c. S. 472), so entspricht der Fall der Bildung von Mischkristallen dem der Kondensation eines Dampfgemisches mischbarer Flüssigkeiten.

Mischbare Flüssigkeiten übereinander geschichtet, befinden sich nicht im molekularen Gleichgewicht, es tritt vielmehr Diffusion ein, und diese innere Strömung dauert so lange fort, bis schließlich völlig gleichartige Mischung erzielt ist. Erst dann ist endgültiger innerer Gleichgewichtszustand vorhanden. Ähnlich tritt in einem Brei, gebildet aus pulverisierten Substanzen, welche Mischkristalle bilden können, und einem Lösungsmittel so lange innere Änderung ein, bis schließlich auch die letzten Spuren der reinen Substanzen verschwunden und durch neugebildete Kristalle der Mischsubstanz ersetzt sind.

Roozeboom (l. c.) sieht in diesem Verhalten der Mischkristalle einen Beweis dafür, daß dieselben nicht durch Zwischenlagerung der Moleküle der einen Substanz zwischen die der anderen entstanden sein können, da sie dann als mechanische Gemenge sich verhalten müßten, nicht als eine einzige Phase. Er sagt:

»Es scheint mir, daß man imstande wäre, durch Löslichkeitsbestimmungen »Schichtkristalle« (parallele Umwachsungen) mit Sicherheit von »Mischkristallen« zu unterscheiden. In ersterer sind beide Komponenten getrennt nebeneinander anwesend, und müßten sie also zweifellos als zwei Phasen aufgefaßt werden, deren Lösung eine Zusammensetzung zeigen wird, die unabhängig ist von den Anteilen der beiden Komponenten in den Schichtkristallen.«

Auch Nernst (l. c. S. 130) schließt aus Versuchen von Sommerfeldt (1900), daß kein Zweifel darüber obwalten kann, daß die isomorphen Mischungen durch gegenseitige molekulare Durchdringung, nicht durch eine abwechselnde Überlagerung sehr dünner Lamellen, wie wohl gelegentlich angenommen, entstanden sind«.

Meiner Meinung nach muß ein Schichtkristall aus Stoffen, welche Mischkristalle bilden können, ganz dasselbe Verhalten zeigen wie ein Mischkristall, ebenso wie auch die Schmelzpunkte beider identisch sein müssen, da schon die einfache Berührung an einer Stelle ausreicht dort den Schmelzpunkt zu erniedrigen, so daß nach und nach die ganze Masse der beiden Komponenten von der entstehenden Schmelze gewissermassen aufgezehrt wird[3].

Bezüglich der Löslichkeit kommt es lediglich darauf an, ob die beiden Körper durch eine Schicht Lösung vollständig voneinander getrennt sind, oder ob sie sich irgendwo, wenn auch nur in einem Punkte berühren. Im ersten Falle erhält man eine Lösung, welche übersättigt ist in bezug auf die Mischkristalle, und es bleibt, wenn nicht durch irgendeinen Zufall die Übersättigung aufgehoben wird; im anderen Falle erhält man bei genügend langer Dauer des Versuches eine gerade gesättigte Lösung, insofern sich die Berührungsstelle der beiden Körper wie ein Mischkristall verhält, somit die Ausscheidung alles überschüssigen Materials veranlaßt, während gleichzeitig

[1] Siehe H. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1114, 1884.

[2] Klocke, Ber. d. Freib. naturf. Ges. 7, 1878

[3] O. Lehmann, Über den Schmelzpunkt in Kontakt befindlicher Körper. Wied. Ann. 24, 1, 1885. Nernst (l. c. 129) zitiert nur die späteren Beobachtungen von Hallock (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 178, 1888). Meine mikroskopischen Untersuchungen haben die Tatsache zutage gefördert und dürften überzeugender sein als mikroskopische, bei welchen Spuren von Verunreinigungen weniger leicht zu konstatieren sind als unter dem Mikroskop.

die beiden reinen Körper sich nach und nach auflösen, d. h. von dem sich bildenden Mischkristall aufgezehrt werden[1]. Die Schwierigkeit liegt augenscheinlich darin, daß das als »Phasenlehre« bezeichnete Schema das Vorhandensein oder den Mangel einer Berührungsstelle außer Acht läßt.

Ähnlich wie Roozeboom spricht sich auch Bodländer[2] aus. Er sagt:

»Es kann ... bei gegebener Temperatur neben dem mechanischen Gemenge von festem Chlornatrium und Chlorkalium nur eine Lösung von ganz bestimmter Zusammensetzung auftreten, wobei es gleichgültig ist, in welchem Verhältnis die festen Stoffe mechanisch gemischt sind. Wenn aber die festen Stoffe nicht mechanisch gemengt, sondern wie in einer isomorphen Mischung homogen gemischt sind, so ist die Mischung eine einzige Phase. Mischkristalle aus Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat bilden nur eine Phase, und die drei Bestandteile Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Wasser bilden bei gegebener Temperatur kein bestimmtes Gleichgewicht, solange neben dem Dampf und der flüssigen Lösung nur die einzige feste Phase, die isomorphe Mischung auftritt. Daher ist die Zusammensetzung der flüssigen Lösung keine bestimmte; sie ändert sich mit der Zusammensetzung der isomorphen Mischung. Erst dann wird die Zusammensetzung jeder Phase, also auch der flüssigen Lösung, bestimmt, wenn eine vierte Phase, z. B. Eis, auftritt.«

Roozeboom[3] macht auf die Analogie aufmerksam zwischen der gemeinschaftlichen Löslichkeit zweier Kristallarten und der gemeinschaftlichen Dampfspannung zweier Flüssigkeiten, deren Gesetze bekanntlich von Konowalow untersucht worden sind. Demgemäß würden sich also zwei Stoffe, welche keine Mischkristalle bilden können, gegenseitig hinsichtlich der Löslichkeit nicht stören, jede löst sich in gleichem Maße, wie wenn die andere nicht vorhanden wäre, findet dagegen Bildung von Mischkristallen statt, so wird die Löslichkeit vermindert und stellt etwa das arithmetische Mittel zwischen den Löslichkeiten der reinen Substanzen dar.

Der Fall der Bildung der Mischkristalle wäre nach dieser Auffassung, welcher van 't Hoffs[4] Annahme der Möglichkeit fester Lösungen, d. h. der Diffusion in festen Stoffen zugrunde liegt, ein vollkommenes Analogon der Bildung flüssiger Lösungen. So haben z. B. Äther und Benzol das Bestreben, sich zu mischen, die Mischung vollzieht sich direkt beim Zusammengießen, kann aber auch indirekt bewirkt werden auf dem Wege der Lösung. Man bringe z. B. Tropfen der beiden Flüssigkeiten getrennt voneinander in einen abgeschlossenen kleinen Luftraum, in welchen beide hinein verdunsten können, so wird der Äther Benzoldampf, das Benzol Ätherdampf absorbieren, bis schließlich die Zusammensetzung der entstehenden Mischungen dieselbe geworden ist. Gleiches würde geschehen, wenn die Luft z. B. durch Wasser ersetzt würde, in welchem jede der beiden Flüssigkeiten schwach löslich ist.

Meines Erachtens besteht ein wesentlicher Unterschied darin, daß bei der Bildung von Mischkristallen nicht nur eine obere, sondern auch eine untere Grenze der Aufnahmefähigkeit existiert[5]. Würde man z. B. in dem eben besprochenen Fall das Benzoltröpfchen so klein wählen, daß es sich vollständig in ungesättigten Dampf (ungesättigte Lösung) verwandeln würde, so würde nichtsdestoweniger der Äthertropfen Benzol aufnehmen, da nach dem Henryschen Gesetze die aufgenommene Menge dem Dampfdruck (osmotischen Druck) des vorhandenen Benzols proportional sein muß. Bei vollkommen isomorphen Körpern, z. B. Alaun und Chromalaun, beobachtet man wohl ähnliches; schon ein sehr geringer Gehalt der Lösung an Chromalaun genügt, um die Sättigung bezüglich der Alaunkristalle herbeizuführen, d. h. zu bewirken, daß ein Alaunkristall als Mischkristall weiterwächst. In anderen Fällen, ganz besonders bei der Bildung künstlich gefärbter Kristalle, muß dagegen die Konzentration des Farbstoffes sehr groß gewählt werden, wenn auch die Lösung in bezug auf Farbstoffkristalle noch ungesättigt ist, oder sie muß zu einer nahezu gesättigten gemacht werden, indem man irgend ein Reagens zusetzt, welches die Mischung als Farbstofflösung betrachtet in bezug auf Farbstoffkristalle gesättigt oder übersättigt macht, d. h. bewirkt, daß der Farbstoff für sich ausfallen würde, wenn er eben nicht durch die wachsenden Kristalle aufgenommen würde. Vater[6] nennt den kleinsten Wert der Sättigung, bei welchem noch Bildung von Mischkristallen stattfindet[7], den »Schwellenwert«, den größten »Höhenwert«.

In Kalziumbikarbonatlösungen mit einem Sulfatgehalt, welcher unter dem Schwellenwerte bleibt, bildet der Kalkspat ebenso wie in zusatzfreien Kalziumbikarbonatlösungen reine Grundrhomboeder. Der Schwellenwert liegt

---

[1] Das Gleichgewicht ist bestimmt, solange die Komponenten getrennt sind, nicht, wenn sie sich berühren. Vgl. auch Bruni u. Gorni, Beibl. 25, 11, 1901; Sommerfeldt, N. Jahrb. f. Min. 1900, (2); O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12, 337, 1903.

[2] Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. 12, 52, 1898.

[3] Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 524, 1891.

[4] Van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 332, 1890; Nernst, ibid. 6, 577, 1890.

[5] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 62, 1894. Für flüssige Mischkristalle existieren vielleicht solche Schwellen- und Höhenwerte nicht. Man könnte dann daraus schließen, daß die Existenz der Grenzwerte durch das Vorhandensein einer Elastizitätsgrenze bedingt ist.

[6] Vater, Zeitschr. f. Kryst. 30. 500, 1898.

[7] Vater, Zeitschr. f. Kryst. 21, 433, 1893; 22, 209, 1893; 24, 366, 378, 1895; 27, 477, 1897; 30, 295, 485, 1898; 31, 538, 1899. Vgl. auch Doss, N. Jahrb. f. Min. 1, 105, 1897.

bei 0,00025 und 0,0005 g-M. Sulfatgehalt im Liter. Bei steigender Konzentration erscheint ein steiles negatives Rhomboeder mit wachsender Flächenausdehnung. Bei etwa 0,0025 g-M. werden beide Formen flächengleich, darüber hinaus findet weitere Vergrößerung des negativen Rhomboeders statt, bis bei 0,0152 g-M. der Sättigungspunkt in bezug auf Gips erreicht ist.

Ähnlich wirkt Zusatz von Kaliumsulfat statt Gips. Bei Steigerung des Kaliumsulfatgehaltes über 0,0152 g-M. hinaus tritt zwischen 0,05 und 0,125 g-M. noch das basische Pinakoid hinzu, während das Grundrhomboeder allmählich verschwindet, und bei 0,5 g-M. Kaliumsulfat bildet sich ausschließlich die Kombination eines steilen negativen Rhomboeders mit dem basischen Pinakoid.

Natriumsulfat an Stelle des Kaliumsulfats bewirkt, daß die steilen Rhomboeder prismenartig werden, und zwischen 0,125 und 0,25 g-M. erreicht der Gehalt der Natriumsulfatlösungen einen ausgesprochenen Höhenwert, insofern das steile negative Rhomboeder in das Prisma erster Ordnung übergeht. Diese Kombination ändert sich bei fernerer Steigerung der Konzentrationen nicht mehr.

Es ist natürlich, daß die Aufnahme solcher fremden Substanzen auch die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflußt, und zwar dieselbe vergrößert, weil die Löslichkeit von Mischkristallen kleiner ist, als die der reinen Kristalle, somit die Lösung für diejenigen Kristalle, welche im Begriffe sind, Farbstoff aufzunehmen, gewissermaßen einen höheren Grad von Übersättigung annimmt. Vater schreibt hierüber[1]:

»Die Aufnahme eines Farbstoffs erfolgt nicht immer gleichmäßig bei allen Kristallen derselben Kristallisation. Vielmehr vermögen von gleichzeitig in derselben Lösung unmittelbar nebeneinander entstehenden Kristallen die einen sich von einer Färbung völlig frei zu halten, während die anderen relativ große Mengen Farbstoff in sich einlagern[2]. . . .

»Die gefärbten Kristalle haben . . . eine große Menge Kohlensäurebläschen in sich aufgenommen, während die gleichzeitig entstandenen farblosen Kristalle von Einschlüssen nahezu, bezw. völlig frei sind.«

»Die gefärbten einschlußreichen Kristalle zeigen eine Wachstumsgeschwindigkeit, welche diejenige der zugleich entstehenden farblosen einschlußfreien Kristalle bedeutend übertrifft.«

Ähnlich berichtet Wulff[3] bei Kristallen von Natronsalpeter und chlorsaurem Natron:

»Nur bei sehr langsamer Verdunstung oder Abkühlung scheiden sich Natronsalpeterkristalle ohne Einschlüsse ab. Bei schneller Abkühlung enthalten alle Kristalle Einschlüsse, und bei mittlerer Abscheidungsgeschwindigkeit scheiden sich meist beide Arten von Kristallen nebeneinander aus, die sich im Verlaufe der Kristallisation verschieden verhalten, sobald das Wachstum so langsam vor sich geht, daß die einschlußfreien Kristalle einschlußfrei weiter wachsen können.« . . .

»Die kleinen Kristalle wachsen viel langsamer als die flächenreichen einschlußreichen Kristalle. Sind beide in Gruppen von Kristallen nebeneinander vereinigt, so überwachsen die letzteren die langsam wachsenden kleinen Kristalle. Sind an demselben Kristall klare und mit Einschlüssen versehene Partien vorhanden, so ist das Wachstum auf den Flächen am größten, parallel denen Einschlüsse vorkommen[4].«

Ändert sich, wie bei mikroskopischen Versuchen während des Wachstums der Kristalle die Temperatur, so sind die Verhältnisse, wie in meiner Arbeit vom Jahre 1894 nachgewiesen ist, noch komplizierter.

Ist beispielsweise die kristallisierende Substanz Mekonsäure, der zugesetzte Farbstoff Safranin, so besitzt die heiß gesättigte gemischte Lösung (als Lösung von Safranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in bezug auf Safraninkristalle, sondern auch in bezug auf Mekonsäurekristalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Mekonsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Mekonsäurekristallen, solange aber die Lösung als Safraninlösung betrachtet in bezug auf die Kristalle noch untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Safraninlösung in bezug auf die Mekonsäurekristalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Safranin, und die bereits gebildeten Kristalle umgeben sich mit einer bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgibt.

Ist diese Ansicht zutreffend, so wird man die intensivsten Färbungen erzielen können, wenn man ein Lösungsmittel wählt, welches in höherer Temperatur den Farbstoff leicht auflöst, in niedriger Temperatur dagegen nur wenig, denn es ist anzunehmen, daß die Sättigungstemperatur der Farbstofflösung in bezug auf Farbstoffkristalle

[1] Vater, Zeitschr. f. Kryst. 24, 366, 1895.

[2] Ähnliches berichtet auch Retgers (l. c.) für Kaliumsulfat: »Das merkwürdigste ist jedoch, daß neben den gefärbten Fasern manchmal große kompakte und normal gebildete K_2SO_4-Kristalle entstehen, die vollkommen farblos sind.«

[3] Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 22, 473, 1894.

[4] Vgl. auch Fig. 358, S. 122.

nicht allzusehr verschieden sei von dem in bezug auf die zu färbenden (Mekonsäure-) Kristalle. In der Tat erzielt man die besten Resultate mit Lösungsmitteln, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Farbstoff nur in geringem Maße lösen, in der Wärme dagegen reichlich. Oft genügt dazu Wasser, entweder rein, z. B. bei Mekonsäure mit Tropäolin OO, oder mit so viel Salzzusatz, daß der Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz »ausgesalzen« wird, z. B. bei Hippursäure und Chrysoidin. In anderen Fällen (namentlich bei alkohollöslichen Farbstoffen) bewährte sich besonders ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Wasser, Propylalkohol und Äthylalkohol.

Wesentlich ist ferner, daß nicht etwa mit Ausscheidung der zu färbenden (Mekonsäure-) Kristalle, d. h. mit sinkender Konzentration der Lösung in bezug auf diese der Farbstoff in der Flüssigkeit leichter löslich werde, ein Fall, der besonders bei salzartigen Körpern eintritt und natürlich die Ausscheidung des Farbstoffes beeinträchtigt oder völlig hindert. Man sieht dann zuweilen bei sinkender Temperatur überall in der freien Flüssigkeit kleine Farbstoffkriställchen oder Tröpfchen sich ausscheiden und die Lösung sich entfärben, während umgekehrt in der Nähe der Kristalle (im »Hofe« derselben) die Intensität der Färbung steigt, und die bereits ausgeschiedenen Partikelchen sich wieder lösen. Sehr dunkle Höfe beobachtet man z. B. bei gelbem Blutlaugensalz mit Eosin.

Nimmt dagegen mit sinkender Konzentration die Löslichkeit des Farbstoffes ab, so wird die Konzentrationsänderung (Aufhebung der Übersättigung) bei Ausscheidung der Kristalle die Farbstoffanlagerung unterstützen, und man sieht in der Tat in allen Fällen, in welchen die Färbung auffallend stark eintritt, sich um die wachsenden Kristalle einen ganz oder nahezu farblosen Hof bilden (namentlich bei Erschwerung der Diffusion durch Zusatz von Gelatine), in welchem alle bereits ausgeschiedenen Farbstoffkristalle, welche bei fortschreitendem Wachstum der Kristalle von dem Hofe erreicht werden, sich wieder auflösen, ohne aber die Färbung des Hofes dadurch zu verstärken, indem eben der aufgelöste Farbstoff sofort entsprechend dem Verlauf der Niveau- und Stromlinien gegen die Kristalloberfläche hindiffundiert und sich dort gleichzeitig mit den Kristallmolekülen, mit diesen eine homogene, gefärbte Masse bildend, anlagert.

Es scheint übrigens, daß beim Fortwachsen eines Kristalles in fremder Lösung ein Fall eintreten kann, der bei Fortwachsen in eigener Lösung unmöglich sein dürfte, daß nämlich der Sättigungspunkt für die verschiedenen Flächen desselben Kristalles ein verschiedener ist[1].

Zuerst wurde wohl dieses Faktum von Lecoq de Boisbaudran (1875) beobachtet, beim Weiterwachsen eines Kristalles von Kalichromalaun in schwach übersättigter Lösung von Ammoniaktonerdealaun, die basisch gemacht war. Der Kristall bedeckte sich nur auf den Oktaederflächen mit einer Rinde des farblosen Alauns, nicht auf den Würfelflächen; während die Lösung in bezug auf letztere gerade gesättigt ist, ist sie in bezug auf erstere übersättigt. Immerhin kann man nun aber hier den Einwand machen, daß sich vielleicht doch auf den Würfelflächen eine ganz dünne, nur nicht wahrnehmbare Rinde abgelagert habe. Dieser Einwand ist widerlegt durch einen Versuch von Klocke (1878).

»Auf den Hexaederflächen des Kalialauns entstehen beim Einlegen in die gesättigte Lösung des Eisenalauns keine Ätzfiguren, sondern nur Fortwachsungen, nämlich Oktaederspitzen mit gar keiner oder nur unbedeutender hexaedrischer Abstumpfung. Merkwürdigerweise bilden sich diese Fortwachsungen auch dann, wenn die Lösung etwas verdünnt ist, und man hat hier den interessanten Fall direkt vor Augen, daß ein und derselbe Kristall in der Richtung senkrecht zu den Oktaederflächen abgeschmolzen wird, während er in den zum Hexaeder normalen Richtungen gleichzeitig wächst.«

Ein Gleichgewichtszustand ist dabei natürlich nicht möglich, da, falls sich überhaupt irgend ein Flächenpaar auflöst, die Dicke der zwischenliegenden Schicht schließlich gleich Null werden, d. h. der Kristall verschwinden muß.

Bei künstlicher Färbung von Kristallen ist dagegen die Farbstoffaufnahme im allgemeinen nicht auf allen Flächen eine gleichmäßige, d. h. der Sättigungspunkt der Farbstofflösung in bezug auf den Kristall ist auf verschiedenen Flächen desselben verschieden, eine Kristallkugel würde sich also nicht auf allen Punkten der Oberfläche gleichmäßig mit farbiger Rinde überziehen. Die Folge hiervon ist die Ausbildung farbiger Sektoren Fig. 414, ja es scheint, (z. B. bei Mekonsäure gefärbt mit Methylviolett), daß auch die Orientierung der angelagerten Moleküle auf verschiedenen Flächen eine verschiedene sein kann, da sich die Sektoren nicht nur durch die Intensität der Färbung, sondern auch durch die Art derselben (zwei Sektoren blau, die anderen violett) unterscheiden. (O. L. 1894.)

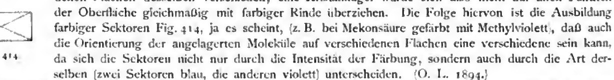


Fig. 414.

Fälle, in welchen die Sektorenbildung deutlich hervortritt, sind außer dem genannten beispielsweise: Mekonsäure mit Magdalarot, Purpurin, Chrysoidin oder Methylorange, Hämatoxylin mit Safranin usw.

[1] Nernst l. c. S. 88 sagt allerdings: »Die Löslichkeit des Kristalls ist nicht nach allen Richtungen die gleiche«, indes ist dies, wenigstens wenn man Löslichkeit in dem üblichen Sinne nimmt, nicht möglich, da ein Kristall, welcher sich an einem Flächenpaar auflöst, selbst wenn an allen übrigen Sättigung vorhanden wäre, nicht dauernd bestehen kann, sondern sich notwendig vollständig auflösen muß.

Ist derselbe Farbstoff zwei verschiedenen Kristallarten dargeboten, und sind die Sättigungspunkte der Lösung in bezug auf beide verschieden, so kann sich nur eine Kristallart färben, nämlich diejenige, für welche die Lösung stärker übersättigt ist. Sie wird nämlich so viel Farbstoff an sich heranziehen, daß die Lösung in bezug auf sie gerade gesättigt, in bezug auf die andere Art dagegen untersättigt ist, so daß sich auf letzterer kein Niederschlag bilden kann. Die Beobachtungen bestätigen dies. Läßt man z. B. eine mit Malachitgrün gefärbte Lösung von Phtalsäure und Mekonsäure in Wasser kristallisieren, so färben sich die wachsenden Mekonsäurekristalle nur da, wo nicht wachsende Phtalsäurekristalle in der Nähe sind; überall, wo Mekonsäurekristalle in die Höfe von Phtalsäurekristallen hineinwachsen, bleibt die Färbung aus. Ebenso vermag ein Phtalsäurekristall ein Stück mit Malachitgrün gefärbte Gelatinefolie, welches in die Lösung eingebracht wird, zu entfärben, da der Sättigungspunkt der Lösung für Phtalsäure höher liegt als für Gelatine.

Wie außerordentlich viel größer die Anziehungskraft der Phtalsäurekristalle als die der Gelatine auf Malachitgrün ist, zeigt sich am besten, wenn man der gefärbten Lösung Gelatine bis zur Erzielung einer zähen Masse beimischt. Um die sich bildenden stark dunkelgrünen Phtalsäurekristalle bilden sich in der Gelatine ausgedehnte, fast völlig farblose Höfe.

Einen besonders interessanten Fall der Farbstoffaufnahme (sowie auch Aufnahme von ungefärbten Stoffen) bilden jene dem analytischen Chemiker in großer Zahl bekannten Fälle, in welchen ein sich bildender Niederschlag eine andere in Lösung befindliche Substanz »mitreißt«. Die schon von Kny beobachtete Bildung eines gefärbten Niederschlags von oxalsaurem Kalk bei langsamem Zusammentreten der beiden Reagenzien in einer Eosinlösung bildet ein sehr deutliches Beispiel dafür.

Die Entstehung der sogenannten »Farblacke« bildet ein Gegenstück, insofern es sich dabei wohl meist um Aufnahme von Farbstoffen in amorphe Körper handelt, die aus Tröpfchen durch Entziehung des Lösungsmittels hervorgegangen sind.

Ich brachte einen solchen Farblack, nämlich mit Eosin gefärbtes schwefelsaures Blei, in eine kristallisierende Hippursäurelösung. Die Kristalle färbten sich rot, entzogen also dem unlöslichen Farblack das Eosin (wenigstens teilweise), ein Beweis dafür, daß der Sättigungspunkt der Eosinlösung für die Hippursäurekristalle höher liegt als für das (amorphe?) schwefelsaure Blei.

10. Dichroismus.

Von ganz besonderem Interesse ist die Frage nach der Ursache des Dichroismus. Wäre die Färbung der Kristalle nur bedingt durch äußerst feine regelmäßig orientiert eingelagerte Farbstoffpartikelchen oder Farbstoffmoleküle, so sollte man erwarten, daß sie nur der Intensität, nicht der Qualität nach verschieden wäre bei Kristallen verschiedener Substanzen, welche mit demselben Farbstoff gefärbt sind. Dies ist indes, wie man sich leicht aus der Liste der Beobachtungen überzeugen kann, und wie sich schon bei verschiedenen Modifikationen derselben Substanz, z. B. Protokatechusäure zeigt, im allgemeinen nicht der Fall, wenigstens nicht dann, wenn man die Kristalle in der Lage und Form, in welcher sie sich gewöhnlich auszubilden pflegen, betrachtet. Eine genauere Untersuchung müßte allerdings etwa an kugelförmig geschliffenen Kristallen feststellen, ob nicht doch eine übereinstimmende Färbung bei bestimmter gegenseitiger Stellung vorhanden ist.

Könnte man annehmen, daß es sich um solche relativ grobkörnige Einlagerungen handle, so wären auch Beugungserscheinungen und Polarisationserscheinungen wie sie bei sehr engen Spalten[1] auftreten mit zu berücksichtigen.

Der Umstand ferner, daß durch Druck Dichroismus hervorgerufen werden kann[2] im Verein mit der Tatsache, daß bei der Färbung starke Strukturstörungen, somit auch wahrscheinlich starke innere Spannungen auftreten, läßt auch eine Erklärung durch direkte Wirkung des Druckes möglich erscheinen[3]. Indes könnte wohl ein durch Druck künstlich hervorgerufener Dichroismus nicht dasjenige Maß von Gleichförmigkeit zeigen, welches tatsächlich beobachtet wird.

Einige Aufklärung in dieser Hinsicht versprechen Untersuchungen bei solchen Kristallen, welche innere Verschiebungen ohne Störung des Zusammenhangs gestatten, sei es künstliche Zwillingsbildung durch Deformation ähnlich wie Kalkspat oder allotrope Umwandlung wie Protokatechusäure. Ein Beispiel für ersteren Fall bieten die

[1] Vgl. H. Ambronn, Wied. Ann. 48, 717, 1893; F. Braun, Berl. Akad. Ber. 4, 154, 1904.

[2] Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd. 622, 1874; von Seherr-Thoss, Wied. Ann. 6, 270, 1879 und Ambronn, l. c. 34, 342, 1888.

[3] Vgl. H. Ambronn, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 6, 228, 1888. Die Beobachtungen an flüssigen Kristallen lassen übrigens erkennen, daß die Doppelbrechung und somit auch der Dichroismus nicht direkt eine Wirkung des mechanischen Druckes, sondern eine Eigenschaft der Moleküle ist, und daß also, wie auch schon v. Ebner, Sitzber. d. Wien. Akad. (2) 97, 1888, aus dem anomalen optischen Verhalten des Kirsch- und Tragantgummis geschlossen hat, sehr wahrscheinlich der Dichroismus durch Druck nur auf teilweiser Parallelstellung anisotroper Moleküle bei der durch den Druck veranlaßten Deformation beruht. (Vgl. auch Ambronn, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 7, 103, 1889.)

Kristalle von Succinamid, welche sich bei Einwirkung eines Druckes, wie Fig. 17, S. 19 andeutet (in der Pfeilrichtung), deformieren. Beispiele für den zweiten Fall bilden Protokatechusäure und Sulfokarbamidkristalle. In beiden Fällen konnte ich keine deutliche Änderung der Färbung oder des Dichroismus beobachten, was nicht für Annahme innerer Spannungen spricht.

Zwischen der Intensität der Doppelbrechung und der Stärke des Dichroismus künstlich gefärbter Kristalle scheint eine gewisse Beziehung vorhanden zu sein, derart, daß der stärker gebrochene Strahl am stärksten absorbiert wird, indes bedarf sie noch genauerer Prüfung durch spezielle Versuche, und erklärt sich wohl durch die Gesetzmäßigkeit der gegenseitigen Orientierung von Grundsubstanz und Farbstoff[1].

Daß bei den reinen Farbstoffkristallen der Dichroismus nicht in derselben Weise hervortritt, wäre dann dadurch zu erklären, daß hier (ähnlich wie bei der Einlagerung in reguläre oder optisch-einachsige Kristalle) die Moleküle nicht alle parallel sind, sondern nach zwei oder drei Richtungen gegeneinander um 90° (bei anderen Systemen um andere Winkel) verdreht sein können.

11. Schichtkristalle.

Sehr deutlich gibt sich die Wirkung der molekularen Richtkraft auch kund bei der Bildung von Schichtkristallen. Solche bilden sich, wenn die beiden Komponenten nicht gleichzeitig zur Ausscheidung gelangen, z. B. beim Einsetzen von Kalkspatkristallen in übersättigte Lösung von Natronsalpeter, wobei die Kristalle des letzteren sich in regelmäßiger Stellung auf der Oberfläche der ersteren ausscheiden.

Einige Beispiele der Bildung von Schichtkristallen sind in den Figg. 415 *a—w* dargestellt[2], nämlich: Fig. *a* u. *b* Chlorsilber, umwachsen von Chlornatrium, Fig. *c* Jod, umwachsen von Jodkalium, Fig. *d* Kadmiumchlorid und Chlorzink, Fig. *e* zwei Modifikationen von schwefelsaurem Baryt, Fig. *f*, Jod und Jodblei, Figg. *g* u. *h* Chlorid und Jodid von Tetramethylammonium, Fig *i* rhomb salpeters. Ammoniak und Salmiak, Fig. *k* Cäsiumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid, Fig. *l* Manganchlorid und Chlorkalium, Fig. *m* rhomboedr. salpeters. Ammoniak und Salmiak, Fig. *n* reguläres salpeters. Ammoniak und Salmiak, Fig. *o* Quecksilberchlorid mit Kadmiumchlorid, Fig. *p* Kali- und Natronsalpeter, Fig. *q* Hydroxylaminchlorhydrat und Salmiak, Fig. *r* Salmiak mit Chlorkalzium, Fig. *s* Kadmiumchlorid mit Quecksilberchlorid, Fig. *t* Metadinitrobenzol, Fig. *u* und *v* Triphenylmethan, Fig. *w* Benzanisbenzhydroxylamin.

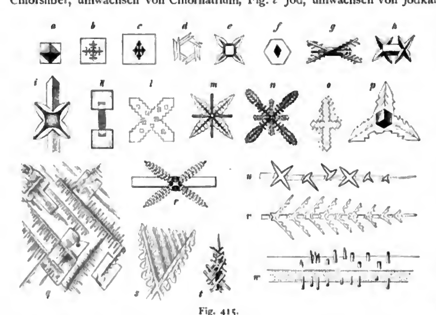


Fig. 415.

Besonders häufig zeigt sich derartige regelmäßige Anlagerung bei polymorphen Modifikationen[3], wobei dann die ursprünglich vorhandene labile Modifikation sich allmählich auflöst, während die stabile weiterwächst und ebenso bei Salzen mit verschiedenem Kristallwassergehalt, ferner bei künstlicher Färbung von Kristallen. Beispielsweise zeigt die Photographie Taf. XXXIX Fig. 10 einen Phtalsäurekristall, welcher dicht mit Safraninkriställchen in regelmäßiger Stellung besetzt ist[4].

Die Figuren 416 und 417 zeigen die regelmäßig orientierte Anlagerung bei elektrolytischer Kristallbildung,

[1] Über den Zusammenhang von Brechungsexponent und Absorption bei isotropen Körpern siehe Drude, Lehrbuch der Optik Leipzig 1900, S. 352.

[2] Die nähere Beschreibung findet sich in O. Lehmann, Molekularphysik, I, 400, 1888.

[3] Ein sehr schönes Beispiel ist p-Azoanisol mit etwas p-Azoxyanisol vermischt. Ich erhielt ein solches Präparat von Herrn Rotarski, bei welchem nach dem Kristallisieren (in Form langer Nadeln) sofort von selbst die Umwandlung in körnerartige Kristalle der gewöhnlichen Modifikation erfolgte, die alle in gleiche Stellung zu den Nadeln sich bildeten.

[4] Eine größere Zahl derartiger von mir selbst beobachteter Beispiele ist aufgezählt in Wied. Ann. 51, 74, 1894.

und zwar die erste für die beiden Modifikationen von Blei und die andere für Anlagerung von Kadmium — an Zinkkristalle.

Als ein besonderer Fall der Bildung von Schichtkristallen kann auch die Zwillingsbildung betrachtet werden, insofern die sich in verdrehter Stellung ansetzende Zwillingshälfte, da sie nicht die gleiche Orientierung besitzt wie die vorhandene, also anderen Kraftwirkungen unterliegt, wie wenn sie parallel gestellt wäre, gewissermaßen als eine fremde Substanz betrachtet werden kann.

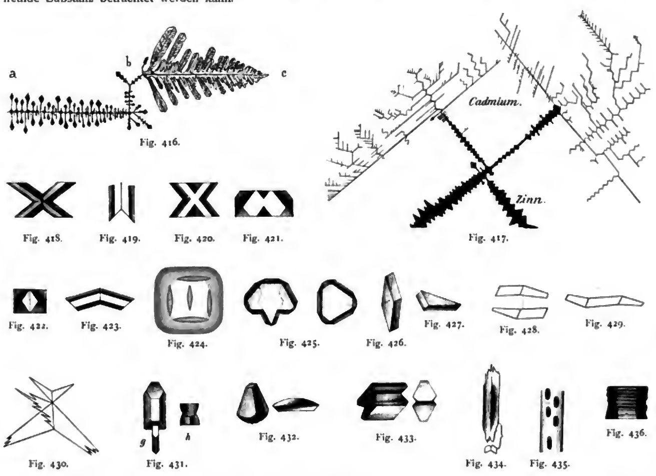


Fig. 416. Fig. 417. Fig. 418. Fig. 419. Fig. 420. Fig. 421. Fig. 422. Fig. 423. Fig. 424. Fig. 425. Fig. 426. Fig. 427. Fig. 428. Fig. 429. Fig. 430. Fig. 431. Fig. 432. Fig. 433. Fig. 434. Fig. 435. Fig. 436.

Die Figg. 418—436 zeigen verschiedene von mir selbst (unter dem Mikroskop) beobachtete Fälle, nämlich: Figg. 418—422 Eisenchlorür, Fig. 423 Kobaltchlorür, Fig. 424 Kupferchlorid-Chlorammonium, Fig. 425 Eisenchlorid-Chlorammonium, Figg. 426—430 Dinitroparakresol, Fig. 431 Triphenylmethan, Figg. 432 und 433 Phenylchinolin, Fig. 434 u. 435 α-Quecksilberdinaphtyl.

Unter Umständen kann sich die Zwillingsbildung vielmals in ziemlich regelmäßigen Abständen wiederholen, vielleicht deshalb, weil der zwischen Objektträger und Deckglas eingeklemmte oder durch sein Gewicht gegen die Glasfläche gedrückte Kristall an der wachsenden Spitze wie bei der künstlichen Zwillingsbildung deformiert wird. Fig. 436 zeigt ein solches Packet von Zwillingslamellen bei Eisenchlorür, Fig. 438 einen aus Zwillingen zusammengesetzten nadelförmigen Kristall von Parachlorpseudochlorkarbostyril[1], Fig. 437 einen Zwillingsstock von Chlorbaryum. Die Richtigkeit der Beobachtung solcher Bildungen wurde von O. Mügge[2] angezweifelt, indes haben neuere Untersuchungen von Rinne[3] bei dem verwandten Bromradium zu demselben Ergebnis geführt. Derselbe sagt:

[1] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I, 411, 1888.

[2] Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 17, 269, 1889. Da die von Seiten eines auf dem Gebiete der Zwillingsbildung so hervorragenden Sachverständigen, wie Mügge, erhobenen schweren Bedenken gegen die Richtigkeit meiner mikroskopischen Versuchsergebnisse geeignet waren, diese in Mißkredit zu bringen, freut es mich, dieselben durch einen nicht minder hervorragenden Forscher bestätigt zu sehen.

[3] F. Rinne, Centralbl. f. Mineralog. 1903, S. 134.

»Ein annäherndes Schema für diese oft ungemein zierlichen Erscheinungen stellt Fig. 439 dar. Man erkennt im gewöhnlichen Lichte Strahlen, die sich derart verästeln, daß Nebenstrahl und Hauptstrahl etwa 49° miteinander bilden. Daß nun nicht Zerteilung eines Individuums vorliegt, sieht man im parallelen polarisierten Lichte. Die zarten Strahlen löschen parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung, die im übrigen der größeren optischen Elastizität entspricht, aus. Da nun die Längsrichtungen der Strahlen die in Fig. 439 zu ersehenden Winkel miteinander bilden, fallen die Auslöschungen von Haupt- und Nebenstrahlen nicht zusammen. Besonders farbenprächtig macht sich die Erscheinung beim Einschieben eines Gipsblättchens von Rot 1. O. zwischen die gekreuzten Nikols. Man kann dann den Zwillingsstock leicht so stellen, daß die einen Strahlen des Gebildes rot, andere gelb und dritte blau erscheinen.«

Mit welch beträchtlicher Kraft die sich ansetzenden Moleküle in die richtige Orientierung gedreht werden, kann man schließen aus der Größe der Kraft, welche notwendig ist, künstliche Zwillinge zu erzeugen.

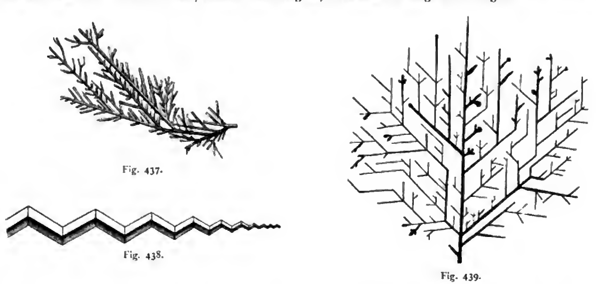


Fig. 437.

Fig. 438.

Fig. 439.

Man sollte erwarten, daß sich diese Kraft auch bei der Umwandlung dimorpher Körper im festen Zustande geltend machen würde, insofern in den meisten Fällen die neu auftretende Modifikation nicht nur fest mit der früheren verbunden, sondern auch regelmäßig dagegen orientiert ist. Auffällige Bewegungserscheinungen zeigen sich indes im allgemeinen nicht, abgesehen von denjenigen, welche durch die sehr geringfügigen Volumendifferenzen der beiden Modifikationen bedingt sind, weil nämlich die Achsensysteme der beiden Raumgitter und deshalb auch die Umrisse des umgewandelten Teiles vor und nach der Umwandlung übereinstimmen. Indes, selbst wenn dies nicht der Fall ist, tritt im allgemeinen, wie man z. B. beim Auftreffen einer Nadel der stabilen Modifikation des salpetersauren Ammoniaks auf eine der labilen beobachten kann, keine merkliche Änderung der Umrisse ein. Diese verwandeln sich jedenfalls in treppenartige Flächen, aber die Treppenstufen sind so klein (von molekularer Dimension), daß sie sich der Wahrnehmung entziehen. Selbst bei der Umwandlung in ein Aggregat von Zwillingen, was z. B. ebenfalls beim salpetersauren Ammoniak zu beobachten ist, falls sich die Umwandlung spontan vollzieht, ist eine erhebliche Änderung der Umrisse nicht zu erkennen. Die elastischen Wirkungen der Kristallisationskraft sind in diesen Fällen augenscheinlich zu gering, um eine Bewegung der ganzen Masse des Kristalles zu veranlassen.

Gleiches scheint auch zu gelten für die Umwandlung von Boracit[1] (Umwandlungstemperatur 261°), Leucit[2] (560°), Kalibichromat und Kaliumsulfat[3], Aragonit, Strontianit, Witherit, Leadhillit, Kalziumchloroaluminat usw.[4].

In gewissen Fällen kann aber doch die erwartete Wirkung beobachtet werden, und zwar in geradezu überraschender Weise.

Aus der heißen wässerigen (zweckmäßig etwas mit Phenol versetzten) Lösung von Protokatechusäure scheiden sich beim Erkalten im einfachsten Falle prismatische (asymmetrische) Kristalle mit fast gerader Endfläche

[1] Siehe Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. 661, 1899.
[2] Siehe C. Klein, Berl. Sitzber. 16. 290, 1897, woselbst auch die übrige Literatur zusammengestellt ist.
[3] H. Baumhauer, Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 35. 639. 1885.
[4] Siehe O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. Beil. 14. 246, 1901.

aus (Fig. 440 *a*). Während der Abkühlung sieht man plötzlich an den Enden oder auch an beliebigen Stellen in der Mitte Verschiebungen auftreten, derart, daß die kleine Endfläche und die Auslöschungsrichtungen für polarisiertes Licht ungeändert bleiben, der Körper aber eine solche Lage einnimmt, daß die Schiefe der Endfläche nunmehr 55° beträgt (Fig. 440 *b*). Die Verschiebung setzt sich rasch immer weiter fort, bis sich schließlich das fast gerade (punktiert angedeutete Prisma) in ein sehr schiefes verwandelt hat (Fig. 440 *c*). Selten gelingt der Versuch in dieser einfachen Weise. Gewöhnlich ändert sich nach einiger Zeit die Richtung der Verschiebung in die entgegengesetzte (Fig. 440 *d*), ja es kann selbst eine häufige Wiederholung dieses Wechsels eintreten, bis zu solchem Grade, daß sich das Endprodukt von dem früheren scheinbar kaum anders, als durch eine feine Streifung der Oberfläche unterscheidet. Zuweilen spaltet sich der Kristall, und die eine Hälfte verschiebt sich nach rechts, die andere nach links (Fig. 440 *e*). Die Verschiebung erfolgt so rasch und leicht, daß man glauben könnte, eine flüssige Masse vor sich zu haben, durch welche sich momentan eine Erschütterung fortpflanzt. Die Kraft genügt, um die Kristalle in Bewegung zu setzen und kleine Hindernisse zu beseitigen. Ein bei reinen wässerigen Lösungen sehr oft zu beobachtender Fall ist ferner der, daß zunächst die schiefprismatische Form auftritt, alsdann an einer Ecke ein geradprismatischer Auswuchs sich daran bildet, und dieser nach einiger Zeit plötzlich umklappt, als wären die Moleküle um Scharniere mit Anschlag drehbar. Das Gebilde stellt also dann einen einheitlichen Kristall dar (O. Lehmann, 1885).

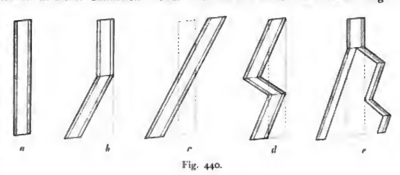


Fig. 440.

Photographien nach der Natur sind die Figg. 13 (labil), 19 (labil) und 14, 18 (in Umwandlung begriffen) auf Taf. XXXIX.

Aus heißer Lösung von Chinondihydroparadikarbonsaureester in Anilin, die zweckmäßig durch Zusatz von etwas Kolophonium verdickt wird, kristallisieren zunächst weiße (d. h. farblose) Blättchen, deren Begrenzung die Form eines Parallelogrammes von 44° Winkel hat (Fig. 141 *a*). Zuweilen tritt von den kürzeren Seiten noch eine weitere Kristallfläche unter dem stumpferen Winkel von 72° hinzu, oder es erscheint auch letztere allein.

Sobald nun die Temperatur bis zu einem gewissen Punkte, welchen ich noch nicht näher bestimmt habe, sich erniedrigt hat, beginnen die Kristalle ihre Form zu ändern, derart, daß die längere Diagonale erheblich kürzer, die kürzere länger wird, und die Winkel der Umgrenzung statt 44° und 72° nunmehr 60° und 82° betragen. Gleichzeitig ändert sich die Färbung, welche in ein blasses, aber sehr deutlich wahrnehmbares Grün übergeht.

Während der Verschiebung bleibt eine Richtung, welche sehr nahe mit der kurzen Seite des Parallelogramms (von 44°) zusammenfällt, ungeändert. Dieselbe ist auch nahezu identisch mit einer der Hauptschwingungsrichtungen, und Kristalle, welche zwischen gekreuzten Nikols in Dunkelstellung gebracht waren, erscheinen nach der Umwandlung wieder dunkel. Die Hauptschwingungsrichtungen werden somit durch die Umwandlung nicht geändert.

Fig. 441.

Die längeren Kanten der Kristalle drehen sich gegen die frühere Richtung um 15°, wie dies aus Fig. 441 *b* zu ersehen ist, welche einen zur Hälfte umgewandelten Kristall darstellt. Die umgeformte, grün gewordene Hälfte ist schraffiert und deren frühere Gestalt punktiert angedeutet.

Selten gelingt es, einen so einfachen Fall zu beobachten. Gewöhnlich beginnt die Umwandlung in der Mitte (Fig. 441 *c*), und oft an verschiedenen Stellen zugleich (Fig. 441 *d*), so daß man nebeneinander eine Reihe grüner Lamellen in den weißen Blättchen entstehen sieht. Die Enden der Kristalle verschieben sich dabei mit hinreichender Kraft, um kleine Hindernisse oder auch den Kristall selbst in Bewegung setzen zu können. Fig. 441 *e* stellt einen völlig umgewandelten Kristall dar, dessen frühere Konturen punktiert angedeutet sind. Erwärmt man, so

vollzieht sich die Verschiebung mit gleicher Präzision in entgegengesetztem Sinne, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher sie früher eingetreten war. Durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen über, resp. unter die Umwandlungstemperatur kann man denselben Kristall beliebig oft diese Verschiebungen ausführen lassen. Man erhält dabei den Eindruck, als hätte man eine Art Nürnberger Schere vor sich, die abwechselnd aufgezogen und wieder zusammengeschoben wird[1].

Vermutlich könnte umgekehrt durch Schubkräfte Umwandlung bewirkt werden. Förstner[2] vermochte so in monosymmetrischem Feldspat Lamellen der asymmetrischen Modifikation zu erzeugen. Er schreibt hierüber:

»Zu diesem Zwecke dienten wasserhelle, auf beiden Endflächen vorher optisch geprüfte, drei Kristallen entnommene, Spaltungsstücke von 0,5—3 mm Dicke, welche einem unmessbaren Druck mittels Schraubenvorrichtung bis zum Beginn der Zersplitterung ausgesetzt wurden. Nach solcher Behandlung zeigten sich Spaltungsstücke aus dem Inneren der angewandten Stücke unverändert, während die durch den Druck zersplitterten Stücke nunmehr optische Störungen, bezw. zum Teil entgegengesetzt auslöschende, in der Regel streifenförmige Bestandteile auf den basischen Endflächen aufzuweisen hatten, welche neu entstandenen Individuen von lamellarer Gestalt angehören dürften. Diese Streifen zeigen in jeder Platte unter sich parallele Auslöschung nach den beiden entgegengesetzten Richtungen und verlaufen größtenteils sehr annähernd der Trace von 010, weichen aber zum Teil bis 6° von dieser Richtung, oftmals in fächerförmiger Stellung ab.«

Nach E. Fischer und Fr. Ach[3] zerfallen bei Abkühlung der heißen wässerigen Lösung von 3-Methyl-2-8-dioxypurin-Jodhydrat die zuerst auftretenden derben wasserhellen Prismen in der Lösung unter deutlichem Knistern und Herumspringen der Zertrümmerungsprodukte zu einem Pulver, und gleichzeitig scheiden sich aus der Lösung nicht mehr Prismen, sondern Blättchen ab. Die gleiche Eigenschaft zeigt das Hydrochlorat.

Höchst merkwürdig ist ferner die nachfolgende Beobachtung von Hundeshagen[4], welche wahrscheinlich ebenfalls hierher gehört, bei dem Natronsalz einer phosphor- und stearylhaltigen Säure beim Erhitzen in wässeriger Natronlauge. Die Kristallblättchen verwandeln sich unter beträchtlicher Vergrößerung der Fläche in gitterartige Aggregate von in drei Richtungen sich sehr regelmäßig durchkreuzenden Nadeln, in Geflechte, die in ihrer gesamten Begrenzung noch deutlich die Form der rhombischen Blättchen erkennen lassen. Bei längerem Erhitzen zerfallen dann diese Gitter in Flocken von verfilzten Fasern. Bei dieser molekularen Veränderung ist auch das spezifische Gewicht der Verbindung geringer geworden, die Flocken schwimmen jetzt auf der Flüssigkeit, während die Blättchen vor der Einwirkung schwerer waren als die Natronlauge. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erscheint die Verbindung wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften.«

12. Feste Lösungen.

Die mannigfachen Analogien zwischen Mischkristallen und Flüssigkeitsgemischen, sowie Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten haben van 't Hoff[5] zu der Vorstellung geführt, die Mischkristalle seien als feste Lösungen aufzufassen, d. h. bei Bildung derselben finde ebenso wie bei Entstehung anderer Lösungen eine Diffusion des einen Bestandteiles in den anderen statt, so daß die für Lösungen gültigen Gesetze, speziell diejenigen, die aus der Existenz des osmotischen Druckes abgeleitet werden, auch für diesen Fall angewendet werden könnten.

Wenn nun auch die Konstitution der Mischkristalle wie ich aus meinen mikroskopischen Untersuchungen schließen zu dürfen glaube (S. 154), durchaus derjenigen der Lösungen entspricht, wenn auch ferner bei Mischung flüssiger Kristalle, wie bereits auf S. 76 dargelegt wurde, unzweifelhaft Diffusion eintritt, ebenso wie bei Mischung isotroper Flüssigkeiten; so erscheint es doch höchst fraglich[6], ob auch bei festen Mischkristallen der jedenfalls ebenso wie bei flüssigen vorhandene osmotische Druck in der Lage ist entgegen den Kräften, welche die Verschiebungselastizität, das Charakteristikum der festen Körper, bedingt, ein Wandern der Moleküle in der Richtung der abnehmenden Konzentration (Diffusion) hervorzubringen, ja ich hatte früher die Unmöglichkeit der Diffusion geradezu als charakteristisch für den festen Zustand hingestellt. Die Existenz einer Elastizitätsgrenze schien mir nicht vereinbar mit dem Fortwandern von Molekülen in der festen Masse, wenn auch ein Wandern einzelner Atome von Molekül zu Molekül auch bei Kristallen in gewissen Fällen als erwiesen gelten

[1] O. Lehmann, Wied. Ann. 25. 173, 1885.
[2] Förstner, Zeitschr. f. Kryst. 9. 351, 1884.
[3] E. Fischer und Fr. Ach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2736, 1899.
[4] Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chem. 28, 219, 1883.
[5] van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 325, 1890 und Nernst, ibid. 6, 577, 1890.
[6] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 65, 1894.

muß[1], gerade durch meine eigenen Versuche über das Wandern von metallischem Silber durch klare Jodsilberkristalle ohne Beeinträchtigung ihrer Durchsichtigkeit[2].

Hervorragende Forscher, wie Ostwald, Roozeboom u. a. schließen sich indes durchaus der van 'tHoffschen Theorie an und halten dieselbe augenscheinlich geradezu für eine bereits feststehende Tatsache.

Retgers[3] im Gegenteil beanstandet, daß von van 'tHoff die Mischkristalle auf gleiche Stufe mit Gemischen amorpher Körper wie Gläser und dergl. gestellt wurden. Er sagt:

»Wenn kein isomorpher Körper, dessen Teile gerade genau passen zwischen die Kristallmoleküle anwesend ist in der Lösung, muß der Körper immer rein auskristallisieren. Es ist kein Platz in seinem Inneren für andere Substanzen. .... Ich halte es demnach für dringend nötig, bei dem in jüngster Zeit viel gebrauchten Ausdruck ›feste Lösungen‹ die amorphen Lösungen, welche Flüssigkeitsmischungen so ähnlich sehen, streng von den vollkommen hiervon abweichenden kristallinischen Lösungen zu trennen.«

Die letzteren, die er von seinem Standpunkte überhaupt nicht »Lösungen« nennen dürfte, trennt Retgers in isomorphe und anomale. Erstere entstehen durch Ersatz der Kristallmoleküle, letztere durch Einlagerungen in die Zwischenräume. »In einer der jüngsten Lieferungen der Wied. Ann.«, sagt er, »hat O. Lehmann wiederum einen Artikel über künstliche Färbung von Kristallen publiziert und hierin ... zahlreiche Fälle von inniger Mischung kristallinischer organischer Körper mit Anilin und anderen Farbstoffen gegeben .... Für die Kenntnis der Mischungserscheinungen ist die Vermehrung dieser Färbeversuche jedenfalls sehr wichtig, nur kann ich mich durchaus nicht mit der Ansicht des Verfassers, daß die Aufnahme von Anilinfarbstoffen in chemisch vollkommen abweichenden Kristallen ein der Bildung echter isomorpher Mischkristalle analoges Phänomen sei, einverstanden erklären und wiederhole nochmals, was ich schon früher behauptete, daß die normalen Mischungen ganz andere Erscheinungen sind, als die echten isomorphen, und auch ganz anders erklärt werden sollen. .... Ich stehe also hier auf einem ganz anderen Standpunkt als Lehmann, welcher beide für ähnliche Dinge hält und sie sogar mit Flüssigkeitsgemischen vergleicht, was, wie ich früher betonte, eigentlich nur für amorphe Mischungen erlaubt ist.«

Man muß zugeben, daß die van 'tHoffsche Auffasssung, wegen der daraus abzuleitenden quantitativen Beziehungen etwas Bestechendes hat. Indes dürfte wohl die Übertragung der für flüssige Lösungen gefundenen gesetzmäßigen Beziehungen auf Mischkristalle und amorphe Mischungen, welche van 'tHoff erstrebt, auch ohne die Annahme einer Diffusion im festen Zustande möglich sein, wie ja auch eine Beeinflussung fester Körper hinsichtlich des Schmelzpunktes eintritt, wenn sich dieselben nur längs einer Fläche berühren und nicht miteinander gemischt sind.

Gerade die letzteren Erscheinungen (vgl. S. 161) zeigen meines Erachtens klar, daß jene Gesetzmäßigkeiten, welche deshalb besonders wertvoll sind, weil sie eine Molekulargewichtsbestimmung in festem Zustand ermöglichen, ihre wahre Ursache nicht in der Diffusion haben, wenn auch ihre Ableitung aus thermodynamischen Prinzipien unter Zuziehung dieser Annahme sich am leichtesten durchführen läßt.

Um Klarheit zu erhalten, habe ich die Theorie der festen Lösungen einer direkten Probe unterworfen. Kristalle von Mekonsäure, welche mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbt waren, wurden längere Zeit in Petroleumäther eingelegt, welcher die violette Fettfarbe leicht löst. Weder hierdurch, noch auch durch wiederholtes Behandeln mit heißem Benzol konnte der Farbstoff aus den mikroskopischen dünnen Blättchen ausgezogen werden. Demgemäß ist keine merkbare Diffusion des Farbstoffes in der festen Masse möglich. (O. L. 1894.)

Ebensowenig vermögen farblose Mekonsäurekristalle, welche in Farbstofflösung eingelegt werden, Farbstoff in sich aufzunehmen, falls sie nicht in dieser Lösung wachsen.

Ambronn (1889) erhielt zwar intensiv blaue dichroitische Färbung beim Einlegen von farblosen Nadeln von Narzein in alkoholische Jodlösung und ebenso rote Färbung derselben bei Einlegen in konzentrierte Lösung von Kongorot, doch scheint es sich hierbei um eine oberflächliche Bildung einer farbigen chemischen Verbindung zu handeln.

Ob bei fließenden festen Kristallen Aufnahme von Farbstoffen auf dem Wege der Diffusion möglich ist, habe ich noch nicht mit voller Sicherheit entscheiden können, bezweifle es aber sehr, da sich die Kristalle selbst bei Kristallisation aus konzentrierter alkoholischer Lösung der Farbstoffe nicht färben, sondern nur bei gleichzeitigem Zusatz von Öl, welcher die Löslichkeit des Farbstoffs so sehr vermindert, daß er sich nahezu gleichzeitig mit den Kristallen ausscheidet.

Eine völlig ungehinderte Diffusion, wie sie bei vollkommen mischbaren Flüssigkeiten stattfindet, ist natürlich nicht zu erwarten. Vollkommene Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten setzt voraus, daß die Oberflächenspannung an der

[1] O. Lehmann, Wied. Ann. 25, 180, 1885. Vgl. dagegen die spätere Definition Molekularphysik, 1. 241. 1888.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 24, 21, 1885 und 38, 396, 1889.

[3] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 34. 1894.

Grenze = o sei. Kristalltropfen besitzen aber stets eine erhebliche Oberflächenspannung an der Grenze gegen isotrope Flüssigkeiten. Es wird somit eine Teilung nach Maßgabe des Nernstschen Teilungskoeffizienten eintreten müssen. Praktisch verhalten sich die Kristalltropfen so, als ob sie nicht das mindeste Lösungsvermögen für Farbstoffe hätten, obschon während des Wachstums recht deutliche Färbung zu erhalten ist, bei den naheverwandten fließenden Kristallen sogar sehr intensive. Diese Bildung künstlich gefärbter Kristalle (Mischkristalle) kann hiernach wohl nicht auf Diffusion, sondern nur auf Adsorption beruhen.

Der Umstand, daß man fluoreszierende Flüssigkeiten jahrelang in Glasflaschen aufbewahren kann, ohne daß das Glas auch nur eine Spur Fluoreszenz annimmt, beweist, daß selbst bei Gläsern eine Diffusion anscheinend unmöglich ist.

Bodländer[1] äußert sich: »Als feste Lösungen sind u. a. die Gläser zu betrachten, wenn man überhaupt den Gläsern, d. h. den amorphen Stoffen, den festen Aggregatzustand zuschreiben will. . . . Die Fähigkeit der Gläser, scheinbar ganz heterogene Stoffe, z. B. Gold, Silber, Kupferoxydul, Kohle, in wechselnden Mengen aufzulösen, ohne chemisch mit ihnen zu reagieren, spricht noch mehr für ihre Zugehörigkeit zu den Lösungen.

»In den gut kristallisierten Substanzen findet eine solche Diffusion auch in solchen Fällen nicht statt, die für ihr Eintreten besonders günstig sind. Dafür spricht das Auftreten scharf abgegrenzter Partien in Kristallen, die eine andere Färbung zeigen, als die benachbarten Teile desselben Kristalles. Mag diese als zonarer Aufbau bekannte Erscheinung (Augit, Turmalin, Granat, Epidot, Zinkblende usw.) herrühren von einer Beimengung eine von der eigentlichen Kristallsubstanz gänzlich verschiedenen Farbstoffs oder von der abwechselnden Lagerung verschiedener isomorpher Substanzen, immer ist die Mischbarkeit der verschieden gefärbten Stoffe dadurch, daß sie Bestandteile eines Kristalles sind, erwiesen. Wenn trotzdem keine Mischung durch Diffusion eintritt, sondern eine scharfe Grenze zwischen den verschieden gefärbten Schichten zu erkennen ist, obwohl dieselben Jahrtausende hindurch oft unter starkem Wechsel des Druckes und der Temperatur dicht nebeneinander lagen, so muß angenommen werden, daß eine Diffusion bewirkende Druckkraft entweder überhaupt nicht existiert oder durch eine so große Zähigkeit des festen Lösungsmittels sich zu äußern verhindert wird, daß jede Möglichkeit fehlt, diese Druckkraft direkt nachzuweisen[2].«

Nach Rinne[3] ist zu schließen, daß bei Heulandit und Desmin das Kristallwasser nicht als Molekülverbindung, d. h. nach festem Gewichtsverhältnis, sondern als feste Lösung in dem Kristall enthalten ist. Beim Erwärmen treten entsprechend den allmählichen Änderungen im Kristallwassergehalt allmähliche Änderungen der optischen Eigenschaften ein.

»Die bei 20—140° bestehenden Metaheulandite können als monoklin, die bei der 140—350°, sowie die über 350° bestehenden als zwei rhombische Metaheulanditreihen aufgefaßt werden.«

Gleiches gilt für andere Zeolithe[4]. Dieselben verlieren ihr Kristallwasser nicht bei bestimmten Zersetzungsspannungen, sondern besitzen innerhalb gewisser Grenzen bei jeder Dampfspannung in der Atmosphäre einen bestimmten Wassergehalt, der sich kontinuierlich mit der Dampfspannung ändert. Die Klarheit und Durchsichtigkeit der Kristalle, kurz ihre physikalische Homogenität soll bei diesen allmählichen Änderungen der chemischen Beschaffenheit unbeeinflußt bleiben.

Einige Versuche, die ich selbst einstellte, hatten kein sicheres Ergebnis, da die mir zur Verfügung stehenden Kristalle selbst für mikroskopische Beobachtung zu inhomogen waren.

Bütschli[5], welcher ebenfalls mikroskopische Untersuchungen ausgeführt hat, äußert sich darüber:

»Auf Grund dieser Ergebnisse zweifle ich daher nicht, daß das eigentümliche Verhalten der entwässerten Zeolithe in der Tat auf einer äußerst feinwabigen Struktur beruht, ähnlich der des Tabaschirs und des Grundmagmas der Tonzellen (s. unten p. 381).

Auf die Frage näher einzugehen, in welcher Form sich das Wasser in den ursprünglichen nicht erhitzten Zeolithen befindet, fehlt mir die Kompetenz. Dagegen muß ich es nach meinen Erfahrungen als unzutreffend erachten, wenn man von den verschiedenartigen Substanzen, welche die entwässerten Zeolithe aufzusaugen vermögen, als Kristallalkohol, Kristallkohlensäure usw. analog dem echten Kristallwasser, reden zu dürfen glaubt.«

A. Lagorio[6] erhitzte Kristalle von verschiedenen Zeolithen und färbte sie, nachdem sie ein oder zwei Moleküle des Wassers verloren hatten, in Lösung von Anilinfarbe. Die besten Resultate gab Stilbit mit Toluidinblau und

---

[1] G. Bodländer, Über feste Lösungen. N. Jahrb. f. Min. XII. Beilagebd. 52. 1898.

[2] Siehe auch Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 367, 1895.

[3] Rinne, N. Jahrb. f. Min. 1, 30. 1899.

[4] G. Friedel, Bull. soc. min. 19, 5. 14. 94. 363, 1896; 21, 5, 1898; Tammann, Wied. Ann. 63. 16. 1897; Rinne, Sitzber. d. preuß. Akad. 1890, S. 705, N. Jahrb. f. Min. 2, 28. 1897 und Zeitschr. f. Kryst. 31. 614, 1899; C. Klein, Berl. Sitzber. 32. 703, 1890, 16, 220, 1897 und 18, 217, 1892.

[5] Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig, Engelmann, 1898, S. 382.

[6] A. Lagorio, Über künstlichen Dichroismus. Zeitschr. f. Kryst. 36. 517, 1899.

Diamantfuchsin. Auch aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, daß es sich nicht um homogene Kristalle, sondern um poröse Massen handelt, in welchen der Farbstoff einfach durch sog. Oberflächenanziehung oder Adsorption festgehalten wird, wie z. B. auf Glasflächen[1].

An das Verhalten der Zeolithe erinnert auch das Verhalten der Eiweißkristalle, deren Quellbarkeit schwer als einfache Pseudomorphosenbildung aufzufassen ist[2]. Quincke[3] bemerkt darüber:

»Die von Pekelharing, A. Wichmann[4] u. a. untersuchten Kristalle von Eiweiß, welche aus Lösungen von Ammoniumsulfat erhalten wurden, oder die Kristalle von Oxyhämoglobin von A. Schwantke[5] haben wechselnde und oft schwache Doppelbrechung, saugen wie die von O. Lehmann[6] untersuchten organischen Verbindungen begierig Farbstoffe auf und quellen auf mit Veränderungen der Kristallform[7]. Dabei geht die positive Doppelbrechung durch einen isotropen Zustand in negative Doppelbrechung über[8], wie ich dies auch beim Aufquellen oder Eingehen (Schrumpfen) von Leimgallerte beobachtet habe und später ausführlicher beschreiben werde.

Die Eiweißkristalle stehen in der Mitte zwischen den Sphärokristallen zweiter Klasse, den Myelinformen oder Trichiten und den gewöhnlichen Kristallen. Sie zeigen die Eigenschaften eines Schwammes oder Gerüstes von aneinander gereihten Schaumzellen, deren Wände außer dem Eiweiß auch noch Ammoniumsulfat enthalten werden, da dieses zur Kristallbildung notwendig ist, wie Hofmeister[9] zuerst gezeigt hat.

Ich vermute, daß sich diese Eiweißkristalle und die Kristalle von Leim, welche ich weiter unten beschreiben werde, hauptsächlich durch die erheblichere Größe der Schaumzellen und die längere Dauer des flüssigen Zustandes der Schaumwände von den gewöhnlichen Kristallen unterscheiden.«

Nach Bütschli zeigen gequollene Eiweißkristalle eine »sehr feine und gleichmäßige Schichtung«, welche von »zarten Radiärbälkchen« durchsetzt ist.

Andere Tatsachen, welche für die Möglichkeit einer Diffusion durch Kristalle ohne Störung ihrer Struktur sprechen, sind die bereits oben beschriebene Elektrolyse regulärer Jodsilberkristalle[10], insbesondere das scheinbare

---

[1] Das Haften von Eosinlösungen auf Glasflächen wird bekanntlich zur Untersuchung der technischen Brauchbarkeit der Gläser benutzt. Zur Färbung des Wassers in Manometern wird Ketonblau empfohlen, da andere blaue Anilinfarbstoffe die Glasfläche verunreinigen usw.

[2] Eine eigentümliche Auffassung ihrer Konstitution ist in W. Meyer, Die Naturkräfte, Leipzig, Bibl. Inst. 1903, S. 550 dargelegt. Dort heißt es: »In den Organismen kommen ... kleine weiche Kristalle, Kristalloide genannt, vor, die elastisch jedem Druck nachgeben, aber immer wieder ihre Form annehmen. Auch sie sind zweifellos durch dieselben Eigenschaften der Materie, wie die gewöhnlichen Kristalle entstanden, indem sich die durch die Form der Moleküle auch schon im flüssigen Zustande bevorzugte Gruppierung langsam bis zu jenem eigentümlichen »kolloidalen« Zustand verdichtete, der so vielen organischen Substanzen eigen ist.«

[3] Quincke, Drud. Ann. 9, 39, 1902.

[4] A. Wichmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 581, 1899.

[5] Arthur Schwantke, Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 486, 1900.

[6] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 52, 1894. (Aufsaugen von Farbstoffen durch fertige Kristalle habe ich nicht beobachtet.)

[7] Vgl. die Zusammenstellung der Literatur bei Fr. N. Schulz, Krystallisation von Eiweißstoffen. 8°. S. 10 u. 35, Jena 1901.

[8] A. Gürber, Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg, 29, 117, 1895; A. Wichmann, l. c. 588.

[9] F. Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 166, 1899; Schimper, Krystallisation der eiweißartigen Substanzen. Zeitschr. f. Kryst. 5, 131, 1880.

[10] Ein Kristall der regulären Modifikation in geschmolzenem Jodsilber verschiebt sich scheinbar beim Durchgang des Stromes, indem er auf der einen wächst, auf der anderen Seite abnimmt, wie es gemäß Fig. 443 sein muß, wenn im Kristall die Silberionen (durch nicht schraffierte

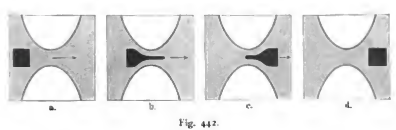


Fig. 442.

Fig. 443.

Kreise angedeutet) in gleicher Weise wandern, wie in der geschmolzenen Masse, die Jodionen dagegen ihre Stellung behalten. Ist ein Kristall auf diese Weise genötigt, durch den Engpaß zwischen zwei Luftblasen hindurchzuwandern, wie dies Fig. 442 andeutet, so streckt er sich infolge der dort herrschenden größeren Stromdichte zu einem Faden aus, um nach dem Durchgang wieder seine frühere Form anzunehmen.

Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 96, 1890, bemerkt dazu: »Von einer Wanderung der Ionen in dem bisher gebräuchlichen Sinne kann nur bei Elektrolyten die Rede sein, deren Ionen sich in einem Lösungsmittel befinden.« Der Umstand, daß sie bisher nur mittels des Mikroskops beobachtet wurde, mag wohl ein Grund sein, weshalb die Erscheinung bisher keine Beachtung gefunden hat. Dazu kommt ein anderer. Im Strome i-Ampère fließen $+ i$-Coulomb im einen, $- i$-Coulomb im entgegengesetzten Sinne. Hier fehlt aber der Transport der $+ i$-Coulomb! Auch bei Gasentladungen beobachtete ich das Fehlen des positiven Stromes. (Verh. d. nat. Ver. Karlsruhe, 15, 57, 1902.)

Wandern völlig klar durchsichtiger Jodsilberkristalle in ebenso durchaus klarem, geschmolzenem Jodsilber unter Änderung der äußeren Form (entsprechend dem Verlauf der elektrischen Stromlinien), die Elektrolyse natriumsilikathaltiger Quarzkristalle nach Warburg[1], die Färbung vom Steinsalz und anderer Haloidsalze durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf[2], die Farbenänderung oder künstliche Färbung mancher Kristalle durch Einwirkung von Licht[3], Kathodenstrahlen[4] usw., die Zunahme der Leitfähigkeit von Eis beim Erwärmen[5], die Diffusion von Wasserstoff durch Platin und Palladium[6], das Eindringen von Kohle in Eisen und andere Stoffe[7], das Eindringen von Eisenoxysulfid in Stahl[8], die Diffusion von Gold in Blei bei gewöhnlicher Temperatur[9], und verschiedene Versuche von Spring[10], worüber derselbe berichtet:

»Ich habe durch Kneten verschiedener Metalle unter Druck und in der Kälte mannigfache Legierungen erhalten: Bronze, Messing und leichter noch sogenannte leicht schmelzbare Legierungen. Ferner habe ich Gemische von Metallen und Metalloiden dem Druck unterworfen und habe die Umwandlung eines Gemisches in eine chemische Verbindung feststellen können. Die mechanische Energie hatte demnach die Affinität erweckt, und diese erschien als Fortsetzung der Kohäsion. Stellt man einen Zylinder von Blei in einem Heizbad bei 185° ohne eine Vorsichtsmaßregel auf einen von Zinn, so findet man nach einiger Zeit, daß beide Metalle zu einer einzigen Masse einer Legierung zusammen geflossen sind.

Diese Versuche stehen in innigem Zusammenhang mit seinen oben beschriebenen Versuchen über das Zusammenschweißen. Er sagt über die Fähigkeit der Körper, zusammenzuschweißen[11]:

»Cette faculté parait subordonnée à deux conditions: d'abord, à un certain degré de malléabilité permettant au contact de s'établir, puis à la diffusibilité. Entre les fragments bien rapprochés, d'une barre métallique brisée, il se fait un travail de réparation, qui devient rapide à partir d'une certaine température.«

Und an anderer Stelle[12]:

»En comprimant un mélange d'etain et de cuivre en poudre, nous avons obtenu du bronze; le zinc et le cuivre on donné le laiton, caracterisé par sa couleur jaune d'or; le cuivre et l'antimoine ont fourni l'alliage violet caractéristique, enfin, en comprimant un mélange, en proportions déterminées de bismuth, d'étain, de plomb et de cadmium, il s'est formé un alliage, qui a fondu dans l'eau bouillante, comme celui, que Wood avait obtenu par voie de fusion ignée.

Pour comprendre ces faits, non devons donc nécessairement admettre, que deux fragments de corps solides de même espèce ou d'espèces différentes, mis en contact parfait par l'action d'une pression énergique, diffusent lentement l'un dans l'autre, comme diffuse, dans son dissolvant, un corps soluble quelconque, jusqu' à ce qu'il se soit réalisé une masse homogène . . .

On sait, que le plomb et le zinc, fondus, ne sont pas miscibles; ils se séparent l'un de l'autre, quand on les a mêlés, comme l'huile et l'eau. Ce n'est qu'à des temperatures élevées que la solubilité de ces métaux devient

---

[1] Warburg, Wied. Ann. **21**, 644, 1884 und Warburg u. Tegetmeier, Gött. Nachr., 5. Mai 1888. Es wandern nur die Natriumionen, die Kieselsäureionen bleiben stehen.

[2] Siehe Giesel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 156, 1897, C. G. Schmidt, Physik. Zeitschr. **3**, 115, 1902 und O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen. Halle 1898, S. 490.

[3] Lobry de Bruyn und Jungues, Rec. trav. chim. **22**, 298—300, fanden, daß unter dem Einfluß von aktinischen Strahlen Orthonitrobenzaldehyd im kristallisierten Zustande sich in Orthonitrobenzoesäure umwandelt, und zwar so, daß letztere in den Kristallen in fester Lösung bleibt, was sich durch Übergang der erst rein gelblichen Farbe in grünliche kund gibt. Ist der Sättigungsgrad erreicht, und beginnt die Ausscheidung der Benzoesäure, so bedeckt sich der Kristall mit einer weißen Schicht, welche das Eindringen des Lichtes hindert.

[4] Siehe Goldstein, Sitzber. d. Berl. Akad. **10**, 222, 1901. Steinsalz, Sylvin usw. färben sich, wie Giesel (Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1900) zeigte, unter dem Einfluß des Radiums ebenso, wie unter Wirkung der Kathodenstrahlen. Mme. Curie (Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, Braunschweig 1904, S. 86) berichtet, daß Kristalle von radiumhaltigem Baryum im Moment des Ausfallens farblos sind und allmählich sich gelb bis orange, manchmal auch rosa färben, welche Färbung aber beim Auflösen wieder verschwindet. Goldstein nennt die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Farben »Nachfarben«. Siehe auch Erdmann, Zeitschr. f. Kryst. **10**, 493, 1885 (Grüne Färbung von Feldspat durch Licht, Entfärbung beim Erwärmen): Boricky, Rosenbusch, Mikr. Physiographie der Mineralien, 3. Aufl. S. 211 (Dichroitische Braunfärbung von Olivin durch Erhitzen).

[5] Fleming u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **61**, 299, 316, 1897.

[6] Winkelmann, Ann. d. Phys. **6**, 104, 1901.

[7] Colson, Compt. rend. **93**, 1074, 1881 u. **94**, 26, 1882; Violle, ibid. **94**, 28, 1882; Marsden, Ann. Chim. Phys. (5) **26**, 286, 1882; Pernolet, Compt. rend. **94**, 99, 1882; Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 536, 1888; Roberts-Austen, Phil. Trans. **187**, 383, 1896.

[8] Campbell, Americ. Chem. Journ. **18**, 707, 1896.

[9] Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **67**, 101, 1900.

[10] Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 65, 1894. — Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 1, 1885 und Hallock, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 378, 1888.

[11] W. Spring, Congr. intern. Paris, I, 429, 1900.

[12] W. Spring, Acad. roy. belg. 1899, S. 796.

sensible. Le bismuth de son côté, se comporte comme le plomb vis-à-vis du zinc. Eh bien, si l'on comprime à froid, un mélange de plomb et de zinc en poudre, ou de bismuth et de zinc, on n'obtient qu'un aggloméré du à l'enrobement du zinc par le plomb ou par le bismuth et non une masse homogène.

A cette fin nons avous dressé des surfaces planes de divers métaux tels que l'or, le platine, l'argent, le cuivre le zinc, le plombe, le bismuth etc. puis cets surfaces en été appliquées l'une sur l'autre, sans aucune pression autre que celle, qui résultait du poids des matières . . .

La température a été maintenue, toutefois, toujours beaucoup au dessous du point de fusion des métaux . . Le résultat a été surprenant. Les pièces des métaux de même espèce étaient soudées au point de ne plus former qu'une masse. Le joint n'était même plus visible après la regularisation de la surface. D'autre part, les couples de métaux différents s'étaient alliés dans la region de contact, d'autant plus profondément, que leur malléabilité était plus grande. Ainsi le cuivre et le zinc avaient formé une couche de laiton d'un quart de millimètre d'épaisseur, tandis que le couple étain-plomb s'était allié sur une épaisseur de près de 6 millimètres. Enfin les metaux n'ayant pas la faculté de se dissoudre: le zinc et le plomb, le zinc et le bismuth, n'avaient montré q'un commencement de liaison sans solidité aucune.«

Spring weist noch besonders darauf hin, daß beim Zusammenpressen der Pulver nicht etwa die dabei entstehende Kompressionswärme eine Verflüssigung der Masse bewirkt haben könne.

»Il n'en est cependant pas ainsi, car, si l'on fait durer la pression pendant des mois, on observe que la sulfuration des metaux va en progressant toujours, alors que la chaleur ne se produit qu'au premier instant de la compression.«

Über den Einfluß der Zeit auf das Zusammenschweißen gepreßter Kreide, schreibt Spring[1]: »In einer Dicke von 1—1½ mm von der Fläche der Berührung mit dem Druckapparat zeigte sie ein helles Ockergelb, während der Kern ihrer Masse die weiße Farbe gewahrt hatte. Es hatte also eine Diffusion einer Eisenverbindung in die Kreide stattgefunden trotz des festen Zustandes der Körper; die Eisenmoleküle hatten 17 Jahre gebraucht, um 1½ mm in die Kreide einzudringen.

Rouma[2] suchte, einen feinen Platindraht durch Ziehen eines mit Silber überzogenen Platindrahtes und Abätzen des Silbers herzustellen. Die Salpetersäure löste aber das ganze Metall, so daß die beiden Metalle ineinander diffundiert sein mußten.

Anscheinend beweisen die aufgezählten Tatsachen, daß Diffusion in Kristallen möglich ist, indes sind doch auch manche Einwendungen zulässig, insbesondere fehlt ein Nachweis durch mikroskopische Versuche, der von weit größerem Gewicht wäre, da hier Spalten, Grenzen zwischen den einzelnen Kristallindividuen, in welche sich eine (schon durch einfachen Kontakt entstehende) niedriger schmelzende Legierung kapillar hineinziehen kann, deutlich zur Wahrnehmung gelangen können, was bei makroskopischer Untersuchung ausgeschlossen ist. Auch Gase können durch Eindringen in solche kapillare Spalten Veränderungen hervorrufen, was namentlich bei Metallen zu berücksichtigen ist, insofern auch gasförmige Metallverbindungen existieren. Schon vor ca. 25 Jahren wurde ich hierauf aufmerksam bei der trockenen Destillation von Steinkohle in einer kupfernen Retorte[3]. Jedenfalls liegt ein ganz einwandfreier Fall von Diffusion in klaren durchsichtigen Kristallen bis jetzt nicht vor.

Bodländer[4] sagt:

»Die Theorie der festen Lösungen hat bisher eine Bestätigung nur bei gewissen anomalen Mischungen gefunden, die mehr durch Adsorption als durch molekulare Durchdringung entstanden zu sein scheinen. Die Beobachtungen, die bisher über Schmelzpunkt und Löslichkeit von isomorphen Mischungen ausgeführt worden sind, deuten darauf, daß auf diese die Gas- und Lösungsgesetze nicht anwendbar sind.«

Man hat auch die Adsorption von Gasen, Farbstoffen usw. durch Kohle und andere feste Körper auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen gesucht. Nach Bodländer ergeben sich aber dabei beträchtliche Schwierigkeiten:

»Nach der Theorie der festen Lösungen müßte der widersinnige Schluß gezogen werden, daß die Kohlensäure in diesen konzentrierteren Lösungen in der Kohle ein kleineres Molekulargewicht habe als im Gaszustande.«

Analoges würde folgen für Adsorption von Wasserstoff, Schwefeldioxyd und Luft durch Kohle, Jod und Oxalsäure durch Kohle, Färbung von Zellulose durch Pikrinsäure, von Seide durch Eosinlösung, Baumwolle durch Methylenblau, Seide durch Pikrinsäure, Stärke durch Jod usw.

---

[1] W. Spring, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 160, 1896.

[2] Spring, Chem. Ber. 15, 595, 1882.

[3] Über die Darstellung von Nickelkohlenoxyd siehe Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren, Braunschweig 1904, S. 738.

[4] Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. 12, 52, 1898.

»Diese inneren Widersprüche und die Langsamkeit der Diffusion durch feste Stoffe beweisen, daß man auf diese Adsorptionserscheinungen die Theorien der festen Lösungen nicht in allen Fällen anwenden darf. Sie lassen sich aber leicht deuten, wenn man sie als Wirkungen reiner Oberflächenkräfte ansieht« [1].

13. Adsorption.

Aus dem, was oben über Mischkristalle berichtet wurde, ist wohl klar, daß ich jederzeit die Kraft, welche die neu sich ansetzenden Moleküle festhält, somit die eigentliche Ursache des Kristallwachstums ist, als diejenige betrachtet habe, welche in anderen Fallen als Adsorptionskraft bezeichnet wird. Bodländer macht in dieser Hinsicht einen Unterschied zwischen isomorphen und nicht isomorphen Mischungen. Er sagt:

(l. c. S. 56): »Es ist wahrscheinlich, daß manche anomale oder auch scheinbar normale Mischungen kristallisierter Stoffe durch Adsorption und nicht durch isomorphe Mischung entstanden sind, und daß die Zusammensetzung vieler Mineralien und Mineralgattungen deshalb nicht zu einer einfachen, alle Varietaten umfassenden Formel führt, weil sie weder einfache chemische Verbindungen, noch isomorphe Mischungen von Verbindungen ähnlicher Konstitution, sondern Adsorptionen aus chemisch heterogenen Stoffen sind. Durch Adsorption aufgenommen und festgehalten sind, namentlich die meisten der Substanz der Mineralien ganz fremden Farbstoffe, welche deren dilute Färbung bewirken.«

Faßt man, wie es von meiner Seite geschehen ist (s. S. 160), die Adsorptionskraft als identisch auf mit derjenigen, welche das Kristallwachstum bedingt, so ist eine solche Unterscheidung völlig inhaltsleer. Man kann vielleicht auch umgekehrt aus dem Umstand, daß ein solcher Unterschied zwischen isomorphen und nicht isomorphen Mischungen bisher nicht nachgewiesen werden konnte, den Schluß ziehen, daß die Adsorptionskraft und die molekulare Richtkraft identisch sind.

Eine der auffallendsten und bereits seit langer Zeit bekannten Adsorptionserscheinungen ist die Fähigkeit der Kohle, aus Lösungen Farbstoffe anzuziehen. Lowitz (1791) bemerkte die Erscheinung zuerst bei Holzkohle, Figuier (1810) in verstärktem Maße bei Tierkohle. Payen (1822) fand ferner, daß auch Kalk, und Graham (1830), daß auch verschiedene Salze, wie Bleinitrat, Bleiazetat, Brechweinstein, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Silbernitrat usw., adsorbiert werden. Nach Weppen (1845) findet dabei eine chemische Zersetzung statt, so daß vorzugsweise die Basis adsorbiert wird. Endlich beobachte Filhol (1852), daß auch andere Körper als Kohle, wenn auch nicht in gleichem Grade, Adsorptionsvermögen besitzen. van Bemmelen (1881) beobachtete auch bei Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxydhydrat Erscheinungen, die mutmaßlich hierher gehören, obschon dabei entschieden chemische Wirkungen stattfinden.

Nach Graham (1830) zeigt schwach geglühte Kohle ein sehr bedeutendes Adsorptionsvermögen, stark geglühte dagegen kaum merkliches. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß die Kohle durch starkes Glühen überhaupt andere Eigenschaften annimmt.

Ventzke (1853) teilt die Beobachtung mit, daß unter Umständen bei der Adsorption durch Kohle eine außerordentlich starke Erhitzung eintreten kann, welche fast an die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgangen erinnert. Wurde nämlich sehr feinkörnige, etwa 60 Körner pro Milligramm enthaltende Tierkohle bester Qualitat in großen Mengen in warmen, mit kochendem Wasser ausgespülten und die Wärme schlecht leitenden Gefäßen mit Rohrzuckerlösung von 1,3 spezifischem Gewicht und 85—95° Temperatur zusammengebracht, so erfolgte eine Explosion, indem das Wasser durch die freiwerdende Wärme bis zur Verflüchtigung erhitzt wurde.

Nach Lagergren (1898) entsteht die Wärme durch Kompression [2] des Wassers durch die adsorbierende Kraft. Ist darin eine Substanz gelöst, deren Löslichkeit mit steigendem Druck abnimmt, so zeigt sich bezüglich dieser negative Adsorption. In der Tat wird beispielsweise Kochsalzlösung durch Schütteln mit Tierkohle konzentrierter.

Quarz, Ton usw. scheinen (nach Quincke, 1877) kohlensaures Kali, Chlorkalzium, Chlormagnesium usw. besonders stark zu adsorbieren. Neue ungebrauchte Tonzylinder, wie sie für galvanische Batterien gebraucht werden, halten selbst nach lange fortgesetztem Auslaugen Salz zurück, und Gerstmann fand, ähnlich wie bei Alkohol, auch

[1] Fock ist mit diesen Ausführungen Bodländers nicht einverstanden. Es genüge aber, auf die betr. Polemik hinzuweisen. (Fock, N. Jahrb. f. Min. I, 71, 1899; Bodländer, ibid. II, 7, 181, 1899.) Über feste Lösungen im allgemeinen siehe ferner: Arnold, Wied. Ann. 61, 319, 1897; Hamilton P. Cady, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 629, 1899 (Ref.); Bruni u. Gorni, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 504, 1901 (Ref.).

[2] Auf die Erscheinung, daß beim Waschen von Wolle in Benzin, Filtrieren von Äther, Safrol usw. starke elektrische Spannungen auftreten, deren Entstehung man durch Gleiten der Flüssigkeiten an der Oberfläche der festen Körper, also durch eine gewisse Beweglichkeit der absorbierten Schicht zu erklären pflegt, wurde bereits S. 139 hingewiesen (siehe auch Quincke, Ann. d. Phys. **12**, 1166, 1903). Ob sich die Reibungselektrizität vielleicht erklärt nach Nernsts Theorie der galvanischen Stromerzeugung (Theoretische Chemie, 4. Aufl. S. 703) ist fraglich.

bei Lösungen von Kochsalz, Oxalsäure und Natronlauge, sowohl bei porösen Tonzellen, wie Quarzsand und tierischen Membranen Bildung von Wandschichten mit wechselnder Zusammensetzung.

A. König (1882) prüfte das Verhalten von Moorboden gegen Lösungen und fand, daß solcher aus alkalischen Lösungen das Alkali mechanisch festzuhalten vermag, und zwar um so mehr, je geringer der Aschengehalt. Die beigemengten Aschenbestandteile bedingten nebenbei auch eine je nach ihrer Menge mehr oder minder erhebliche chemische Absorption des Alkalis.

Famintzin fand, daß dünne Kieselsäuremembranen Fuchsin mit Begierde aufnehmen, Karminlösung dagegen gar nicht. Diese Erscheinung ist übrigens schon früher bei Hydrophan beobachtet worden und steht in Beziehung zu dem S. 173 erwähnten Verhalten des Glases.

Behrens (1871) berichtet hierüber: ... »Reiner Hydrophan färbt sich in wässeriger Fuchsinlösung in wenigen Minuten dunkelrot, in konzentrierten Lösungen fast schwarz. ... Die Farbe haftet so fest in dem Gestein, daß sie durch Wasser auch bei Siedhitze nicht ausgezogen wird, heißer Alkohol löst sie dagegen in kurzer Zeit.

Moszenk (1885) fand, daß die Adsorption von verschiedenen Stoffen, wie Traubenzucker, Glykogen und Farbstoffe mit steigender Temperatur wächst, wie auch schon früher Filhol (1882) gefunden hatte. Eigentlich hätte man erwarten sollen, daß sie abnehme.

Legt man Palladiumschwamm in verdünnten Alkohol, so wird dieser nach Graham infolge der vorwiegenden Adsorption von Alkohol schwächer, also spezifisch schwerer.

Quincke und Wagenmann[1] (1860) fanden, daß gebrannter Ton und Quarzsand aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser letzteres adsorbieren, so daß wässeriger Alkohol dadurch stärker wird.

Gerstmann (1886) fand, daß z. B. beim Durchgang einer 30%igen Alkohollösung durch Quarzsand der zuerst austretende Alkohol konzentrierter ist als der aufgegossene, der darauffolgende verdünnter, und daß erst dann Alkohol von der ursprünglichen Konzentration durchfiltriert.

Bodländer (l. c.) weist darauf hin, daß auch die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium hierher zu rechnen sei. Er sagt:

»Würde z. B. das wasserstoffhaltige Palladium aus einem mechanischen Gemisch von Palladium mit Kristallen von Palladiumwasserstoff, etwa der Formel Pd_2H bestehen, so müßte der Wasserstoffdruck des Gemisches der der reinen Verbindung Pd_2H sein. Bei Zufuhr von Wasserstoff dürfte der Druck nicht steigen, sondern müßte so lange konstant bleiben, bis sämtliches Palladium in die Verbindung Pd_2H übergeführt wäre. Es ist dies aber nicht der Fall[2].«

Bei Platin ist die Verteilung des Metalles, d. h. die Größe seiner Oberfläche, für den Grad der Absorption von Einfluß, somit handelt es sich hier um eine Adsorption.«

In allen Fällen von Adsorption kann man eine Art Sättigungspunkt beobachten. Bringt man z. B. mit Anilinfarbe gesättigte Tierkohle in reines Wasser, so löst sich wieder so viel von der adsorbierten Farbe auf, bis die Konzentration des Farbstoffes in der Lösung einen bestimmten Wert erreicht hat.

Speziell zeigt nach N. O. Witt[3] die Färbung von Gallerten und organischen Fasern auffallende Ähnlichkeit mit den Sättigungserscheinungen bei flüssigen Gemengen.

Wird z. B. Seide in alkoholische Fuchsinlösung eingebracht, so färbt sie sich nicht; umgekehrt wird mit Fuchsin gefärbter Seide durch Alkohol das Fuchsin vollständig entzogen, ähnlich wie z. B. Wasser aus ätherischer Resorzinlösung beim Schütteln kein Resorzin aufnimmt, während Äther einer wässerigen Resorzinlösung beim Ausschütteln das Resorzin vollständig entzieht. Aus verdünntem Alkohol nimmt Seide einen Teil des Fuchsins auf, ähnlich wie Amylalkohol einer wässerigen Resorzinlösung einen Teil des Resorzins entzieht. Aus Fuchsinlösung in Wasser zieht Seide den Farbstoff vollständig an sich, ähnlich wie Äther das Resorzin aus wässeriger Lösung vollständig aufnimmt.

Witt ist der Ansicht, daß bei diesen Färbeprozessen der Farbstoff in das zu färbende feste Material hinein diffundiere, daß es sich also um einen Fall von festen Lösungen handle.

Substantive Farbstoffe sind solche, welche in der Substanz der Faser löslicher sind, als in der Faser, durch diese also gewissermaßen »ausgeschüttelt« werden wie Resorzin aus wässeriger Lösung durch Äther oder Amylalkohol.

Adjektive Farbstoffe erfordern Beizen, ähnlich wie Resorzin durch Benzol allein nicht ausgeschüttelt wird, wohl aber, wenn wir diesem Essigsäureanhydrid zusetzen, weil letzteres das Resorzin in einen Äther verwandelt, welcher sich im Benzol löst.

Die Erscheinungen lassen sich indes wohl auch ebenso gut vom Standpunkt der Adsorptionstheorie verstehen.

[1] Weitere Literatur siehe O. Lehmann, Molekularphysik, I, 567, 1888; van Bemmelen, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 331, 1895; G. C. Schmidt, ibid. 15, 56, 1894; Georgewics und Löwy, Wien. Akad. 104, 1895; Walker und Appleyard, I. Chem. Soc. 69, 1334, 1896.

[2] Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 1, 1895 und Shields Proc. R. Soc. Lond. 62, 290, 1898.

[3] Mond, Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 25, 1896.

Aus alkoholischer Fuchsinlösung nimmt Seide kein Fuchsin auf, weil der Sattigungspunkt der Lösung in bezug auf Seide nicht erreicht wird. Wässerige Fuchsinlösung ist in bezug auf Seide stark übersättigt und scheidet daher rasch allen Farbstoff auf der Faser und in den feinen Poren derselben ab. Lösung in verdünntem Alkohol ist zwar ebenfalls übersättigt und scheidet Farbstoff aus, sobald aber hierdurch die Konzentration unter einen bestimmten Prozentgehalt gesunken ist, ist der Übersättigungszustand nicht mehr vorhanden, und die Farbstoffaufnahme nimmt ein Ende.

Die Gründe, welche Witt veranlaßten, hierbei an feste Lösungen zu denken, setzt er in folgenden Worten auseinander:

»Wenn wir die gefärbte Faser als mechanische Juxtaposition von Farbstoff und Fasermolekülen betrachten, so ist kein Grund einzusehen, weshalb dieselbe die Farbe des gelösten und nicht die des festen Farbstoffes zeigt; es müßten z. B. Fuchsinfärbungen nicht rot, sondern metallglänzend grün sein; das Gleiche müßte der Fall sein mit den Färbungen des Methylvioletts, während die meisten blauen Anilinfarbstoffe nicht blau, sondern kupferrot, metallglänzend sein müßten.«

»Löst man Rodamin in einer alkoholischen Schellacklösung, so erhält man einen sehr stark fluoreszierenden Lack. Wenn dieser nun eintrocknet, so erzeugt er eine rote Schicht, welche so lange fluoresziert, als auch der Lack noch weich ist, d. h. solange er Spuren von Alkohol enthält. Sobald aber aller Alkohol, also alles Lösungsmittel verflogen ist, so verliert auch die rote Lackschicht ihre Fluoreszenz, das Rodamin befindet sich in fester Form in molekularer Juxtaposition neben dem Harz und zeigt dann nur die Farbe des festen Rodamins in dünner Schicht, nicht aber die nur den Rodaminlösungen zukommende Fluoreszenz. Auf der Seidenfaser aber fluoresziert das Rodamin, es ist also derselben nicht mechanisch beigemengt, wie oben dem Schellack, sondern es ist in ihr gelöst, genau so wie in Alkohol oder Wasser. Genau derselbe Versuch läßt sich mit anderen fluoreszenten Farbstoffen, mit Naphthalinrot, Eosin, Fluoreszein, Anisolrot oder Heliotrop anstellen[1]«.

Bereits Stenger[2] machte darauf aufmerksam, daß das Absorptionsspektrum von Farbstoffen in fester Gelatine dem der Lösungen entspricht. Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, erscheint violett, wie der Dampf, wird aber die Lösung stark abgekühlt, so wird sie braun.

Er schließt hieraus auf eine Änderung der Beschaffenheit der Moleküle, was sich auch als Konsequenz der Helmholtzschen Dispersions- und Absorptionstheorie ergibt.

Nach E. Wiedemann kann man durch allmählichen Zusatz von Gelatine zu Eosinlösungen die Fluoreszenz in Phosphoreszenz überführen. Erstere scheint an den flüssigen, letztere an den festen Aggregatzustand gebunden zu sein.

Meines Erachtens kann die Erklärung derartiger Erscheinungen darin gesucht werden, daß die Gallerten und organischen Fasern nicht homogene, sondern schwammartige Körper sind, deren Poren eine Flüssigkeit enthalten[3]. Auch die adsorbierte Substanz wird in äußerst feiner Verteilung in diese Poren eindringen können und wird dann eine andere Oberflächenfarbe zeigen müssen, als wenn sie mit Luft in Berührung stände. Wie wenig man berechtigt ist, aus solchen Farbenerscheinungen einen Schluß zu ziehen auf die Natur der farbenerzeugenden Substanz, zeigen insbesondere die Untersuchungen von Siedentopf und Zsigmondy[4], welche zu dem Ergebnis führten, daß fein zerteiltes Gold in farblosem Glas die verschiedenartigsten Färbungen hervorbringen kann, und zwar nicht nur je nach der Größe der Teilchen, sondern auch nach deren Gestalt. Im allgemeinen scheinen die Vorgänge bei Färbung von Gespinstfasern sehr viel komplizierter zu sein, insbesondere dürfte häufig die Bindung des Farbstoffes ein chemischer Prozeß zu sein, vergleichbar der Bindung einer Base durch eine Säure.

Wird beispielsweise Wolle mit farbloser Lösung von Rosanilin gekocht, so färbt sie sich ebenso tief rot, wie beim Kochen mit der äquivalenten Menge Fuchsin (salzsaurem Rosanilin). In letzterem Falle bleibt die gesamte im Farbstoffe gebundene Salzsäure im Farbbade, während nur die Farbbase (Rosanilin) von der Faser aufgenommen wird[5].

Eiweiß verhält sich gegenüber Rosanilin und Fuchsin ebenso wie Wolle[6].

Die Alkalisalze der Azofarbstoffe, welche Amidogruppen enthalten, besitzen eine andere Farbe, als die freien Farbsäuren in wässeriger Lösung. Wird nun Wolle in der Lösung einer solchen freien Farbsäure gefärbt, so nimmt sie nicht die Farbe dieser, sondern diejenige des Salzes an[7].

---

[1] N. O. Witt, Färberzeitung 1890/91, Heft 1; Wegscheider, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 372.

[2] Stenger, Wied. Ann. 32, 577, 1888. Vgl. auch Claes, Wied. Ann. 3, 389, 1878 und E. Wiedemann, Sitzber. med. Soc. Erlangen, 1887.

[3] O. Lehmann, Molekularphysik, I, 525 u. ff. 1888.

[4] Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10, 31, 1903.

[5] E. Knecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 1556.

[6] Liechti, Handb. der Färberei 19.

[7] Nietzki, Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie, 3. Bd. Organische Farbstoffe.

Beim »Beizen« zieht die Wolle den basischen Teil leicht spaltbarer Salze (Sulfate von Aluminium, Chrom, Eisen, Kupfer) kräftiger an als die Säure.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kann man wohl sagen, daß die Existenz fester Lösungen durchaus unwahrscheinlich ist, und die Erscheinungen am besten als Adsorptionserscheinungen gedeutet werden können, wobei aber anzunehmen ist, daß die Adsorption erst eintritt, wenn eine bestimmte Konzentration, der Sättigungspunkt des gelösten Körpers in bezug auf den adsorbierenden erreicht ist, und die Ablagerung ein Ende nimmt, sobald eine Schicht von minimaler Dicke gebildet ist, indem nun die Lösung durch diese von der adsorbierenden Substanz abgeschlossen ist, und das Erreichen des Sättigungspunktes bezüglich der letzteren eine viel höhere Konzentration erfordern würde.

In dieser Weise würde man z. B. auch die bekannte Glasversilberung als einen Adsorptionsvorgang deuten können, insofern, sobald infolge der Reduktion der Silberlösung der Silbergehalt der Lösung einen gewissen äußerst geringen Wert übersteigt, Ausscheidung an der Glasoberfläche eintritt und schließlich auch an der so gebildeten äußerst dünnen Silberschicht, welche man in der Tat durch wiederholte Behandlung mit der Versilberungsflüssigkeit verstärken kann. Dieser sich so bildende Niederschlag ist indes keineswegs ein amorpher, sondern ein (nicht einmal homogener) kristallinischer, da immer einzelne Kristallisationspunkte bevorzugt werden. Freilich läßt sich diese kristallinische Beschaffenheit wegen der außerordentlichen Kleinheit der Kriställchen nicht direkt nachweisen.

G. Rose[1] berichtet:

»Vermischt man eine Lösung von Oxalsäure mit einer Goldauflösung, so scheidet sich bekanntlich das Gold erst nach einiger Zeit aus und legt sich, wenn man die Mischung sich ganz selbst überläßt, eine zusammenhängende Haut bildend, nur an die Wände des Gefäßes an, in welchem man die Fällung vorgenommen hat. Diese Haut besteht aus lauter kleinen oktaedrischen Kristallen, die auf dieselbe Weise zusammengereiht sind, wie bei dem in der Natur vorkommenden blatt- und blechförmigen Golde. Sie entsteht bei dem Präzipitat dadurch, daß jeder sich ausscheidende Kristall sich mit einer Oktaederfläche auf das Glas absetzt. Rührt man die Auflösung häufig um, und streicht man mit einer Feder die Kristalle, die sich an die Wände des Gefäßes gesetzt haben, von Zeit zu Zeit ab, so erhält man auch einen pulverförmigen Niederschlag, der gewöhnlich gröber als der durch Eisenvitriol erhaltene ist und unter dem Mikroskop oft sehr schöne und große sechs- und dreiseitige Tafeln erkennen läßt, eine Form, in welcher immer die Oktaeder erscheinen, wenn zwei parallele Flächen derselben sehr ausgedehnt sind......«

Daß Glasflächen imstande sind, eine kristallinische Molekülschicht selbst über dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanz mit großer Kraft festzuhalten, beweisen auch die S. 84 beschriebenen hauchbilderartigen Erscheinungen bei fließenden und flüssigen Kristallen.

Kann nun aber die Adsorptionskraft amorpher Körper wie Glas in gleicher Weise wirken wie die Kristallisationskraft, so daß sie als mit dieser identisch zu betrachten ist, wie erklärt sich dann, daß eine kristallisierbare Substanz, z. B. Zucker, niemals einen Sättigungspunkt in bezug auf die amorphe erreichen kann, obschon diese doch fremdartige Moleküle auf ihrer Oberfläche festzuhalten vermag? Ich glaube, daß man den Grund finden kann in der eigentümlichen Zusammensetzung der amorphen Körper, welche, wie weiter unten gezeigt wird, stets als Gemenge mehrerer Modifikationen anzusehen sind und sich deshalb verhalten müssen wie eine Lösung der fraglichen kristallisierbaren Modifikation im Gemisch der übrigen. Infolgedessen würde die Sättigung der Lösung in bezug auf den amorphen Stoff erst bei einer Konzentration von solcher Höhe eintreten, welche praktisch nicht erreicht werden kann, weil dann die Lösung selbst ein amorpher fester Körper geworden ist.

Käme übrigens auch an irgend einer Stelle infolge besonders günstiger Umstände die kristallinische Modifikation zur Ausscheidung, so wäre dennoch ein Fortwachsen unmöglich, weil sich die amorphe Modifikation alsbald ringsherum auflösen müßte, d. h. von der kristallinischen aufgezehrt würde.

Bei amorphem Zucker, der infolge dieses Entglasungsprozesses trüb wird, kann man den Prozeß leicht beobachten, da schon die sehr dünne Schicht von Lösung, welche sich durch Adsorption der Luftfeuchtigkeit bildet, ausreicht, den Entglasungsprozeß einzuleiten.

Anisotrope[2] gallertartig-amorphe Körper, wie z. B. pflanzliche Zellmembranen, vermögen anscheinend sogar eine richtende Wirkung auf die sich ansetzenden fremden Moleküle auszuüben. So z. B., nach Ambronn[3], Schraubenbänder aus Pflanzengefäßen, welche als spinnwebartige Fäden herausgerissen werden, wenn man irgend ein junges Blatt zerreißt. Mit Chlorzinkjodlösung färben sie sich in auffälliger Weise dichroitisch (farblos — schwarz).

---

[1] G. Rose, Pogg. Ann. 73, 1848.

[2] Nach Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, S. 5, gehören zu den anisotropen Zuständen nur der Kristallzustand. Anisotrope amorphe Körper gibt es nicht (vgl. weiter unten bei Doppelbrechung durch Druck).

[3] Ambronn, Wied. Ann. 34, 340, 1888.

»Die merkwürdige Übereinstimmung der mit Jod gefärbten Membranen und des kristallinischen Jods«, sagt Ambronn, »legt die Vermutung nahe, daß das Jod in jenen Membranen in Form kleiner Kristalle entweder als metallisches Jod oder als eine etwa dem Herapatit (schwefels. Jodchinin) optisch ähnlich wirkende Verbindung vorhanden ist. Das gänzlich abweichende Verhalten der gelb oder braun gefärbten Membranen würde dann vielleicht auf die Einlagerung des Jods in gelöster Form zurückzuführen sein.

Fizeau[1] und Du Bois u. Rubens[2] hatten gefunden, daß Licht, welches durch sehr enge Spalten hindurchgeht, mehr oder weniger polarisiert ist. Ambronn[3] machte ähnliche Beobachtungen bei Ritzen in Silberspiegeln: »Dabei ergibt sich nun die interessante Tatsache, daß viele derartige Spalten bei Parallelstellung der Polarisationsebene Rot, Gelb, Grün, bei Senkrechtstellung Grün, Blau, Violett durchlassen; in der Mitte des Spektrums tritt in diesen Fällen bei Drehung des Nikols keine bemerkbare Änderung ein.«

F. Braun[4] untersuchte neuerdings bei sehr dünnen gestreiften Metallbeschlägen, wie sie sich durch elektrische Zerstäubung dünner Metalldrähte auf Glasplatten bilden, ob ein Analogon der Hertzschen Gitterpolarisation aufzufinden sei, und fand dies speziell bei Platin unter gewissen Umständen bestätigt. Solche Platinschichten liessen wenig Licht durch, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes (der elektrische Vektor) parallel der Richtung der Streifung war; viel dagegen, wenn sie dazu senkrecht stand. Unter dem Mikroskop erschienen die Metallschichten auch bei Anwendung stärkster Vergrößerung homogen. Es wäre hiernach wohl denkbar, daß bei den künstlich gefärbten anisotropen Stoffen ähnliche Ursachen Dichroismus bedingen.

Ihrer Natur nach ist die Adsorptionskraft offenbar der Adhäsion verwandt oder mit derselben identisch. Dies erhellt ohne weiteres, wenn man sich die Lösungen als Suspensionen feiner Partikelchen vorstellt. Die Farbstofflösungen, welche Adsorptionserscheinungen besonders auffällig zeigen, sind meist als kolloidale Lösungen aufzufassen. Daß aber solche als Suspensionen angesehen werden können, machen neuere Versuche außerordentlich wahrscheinlich[5]. Übergänge zwischen kolloidalen und wahren Lösungen (mit Sättigungspunkt) gibt es freilich nicht.

Bredig[6] erhielt durch Zerstäubung der Kathode bei Bildung eines Lichtbogens unter Wasser zwischen zwei Golddrähten bei 30—40 Volt und 6—10 Amp. (namentlich bei Anwesenheit einer Spur KOH) prächtig purpurrote oder dunkelblaue goldhaltige Flüssigkeiten, welche sich bei monatelangem Stehen nicht entfärben. Beim Zusatz von Säuren, Salzen, Kalilauge usw. fällt Gold als unlösliches, blauschwarzes Pulver. Alkohol, Azeton, Zucker, Harnstoff usw. fällt dasselbe nicht. Pilzzellen häufen beim Wachstum das Gold auf ihrer Oberfläche an. Bei der Elektrolyse wandert es zur Anode.

In gleicher Weise konnten auch mit Silber-, Kadmium- und Platindrähten klare filtrierbare kolloidale Metalllösungen von tiefbrauner Farbe erhalten werden[7].

Intensives Bogen- und Sonnenlicht erzeugte in diesen im durchfallenden Lichte völlig klaren Flüssigkeiten einen diffusen Lichtkegel, welcher zum Unterschied von fluoreszierenden klaren Flüssigkeiten nahezu völlig polarisiertes Licht bei der Untersuchung mit dem Nikolschen Prisma aufwies — ganz wie die auf chemischen Wegen erhaltenen kolloiden Lösungen von Gold, Silber und Quecksilber, As_2S_3 usw.[8]

Siedentopf u. Zsigmondy[9] waren imstande, die Größe der Goldpartikelchen zu bestimmen, welche die rote Farbe des Rubinglases bedingen, ebenso die der Partikelchen in Lösungen von Berlinerblau und Naphtholgelb.

Hill[10] kam durch Untersuchungen über künstliche Doppelbrechung bei Gelatinelösungen zu der Ansicht, daß auch diese, und zwar selbst die verdünntesten Gemenge von Flüssigkeit und fester Substanz seien.

Auch Bruni u. Pappadà[11] kamen zu dem Schlusse, daß kolloidale Lösungen als zwei Phasen zu betrachten sind[12].

Quincke[13] kommt durch seine Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Eigenschaften trüber Lösungen

[1] Fizeau, Pogg. Ann. 116, 488, 1852.

[2] Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. 46, 542 und Berl. Akad. 1129, 1892.

[3] Ambronn, Wied. Ann. 48, 717, 1893.

[4] F. Braun, Sitzber. d. Berl. Akad. 4, 154, 1904.

[5] Bodländer, Gött. Nachr. 1893, S. 267; Spring, Naturw. Rundschau, 1887, 1896; E. v. Meyer u. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. 56. 241; Linder u. Picton, Journ. of chem. Soc. 1895, S. 63; A. Müller, Die Theorie der Kolloide, Leipzig, Deuticke, 1903.

[6] Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 951, 1898.

[7] Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 127, 1900.

[8] Vgl. auch Tichomiroff u. Lidoff, Wied. Ann. Beibl. 8, 232, 1884.

[9] Siedentopf u. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. Ann. d. Phys. 10, 31, 1903.

[10] Hill, Wied. Ann. Beibl. 24, 490, 1900.

[11] Bruni u. Pappadà, Wied. Ann. Beibl. 24. 1078, 1900.

[12] Vgl. auch Lobry de Bruyn, Wied. Ann. Beibl. 25. 115, 1901.

[13] Quincke, Ann. d. Phys. 12, 1167, 1903.

(Suspensionen) und kolloidaler Lösungen kontinuierlich ineinander übergehen können, indem sich beide nur durch die Größe schwebender Teilchen unterscheiden. »Alle kolloidalen Lösungen bilden Flocken mit Kugeln, Blasen oder aneinander hängenden Schaumkammern, indem die kleinen suspendierten Teilchen zusammenfließen... Die flüssigen aneinander hängenden Schaumwände kolloidaler Lösungen lassen sich zu langen Fäden ausziehen, ohne zu zu reißen... Die schwebenden Teilchen vereinigen sich zu unsichtbaren Lamellen, an deren Stelle bei weiterem Eintrocknen der Kolloidmasse Risse oder Sprünge auftreten, welche dadurch nachträglich die vorherbestandenen unsichtbaren Schaumwände sichtbar machen.« Quincke ist also der Ansicht, daß die in einer kolloidalen Lösung schwebenden sichtbaren oder unsichtbaren Teilchen flüssigen Zustand besitzen.

Über die Sedimentation feiner Suspensionen und Farbstofflösungen habe ich selbst[1] eine Reihe mikroskopischer Versuche ausgeführt, besonders bei käuflicher flüssiger Tusche[2], welche im wesentlichen aus äußerst feinen, selbst unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennbaren, in leimhaltigem Wasser suspendierten Rußpartikelchen besteht.

Verdünnt man die käufliche Flüssigkeit angemessen mit Wasser und betrachtet eine dünne Schicht derselben unter dem Mikroskop, so erscheint das Gesichtsfeld fast gleichmäßig grau mit nur schwachen Andeutungen einer äußerst feinen Granulation.

Versucht man verschiedenartige kristallisierbare Substanzen in dieser Flüssigkeit aufzulösen, so geschieht dies zuweilen ohne jede merkliche Änderung der letzteren. Man kann z. B. unter Kochen so viel Pyrokatechin, Narzein, Asparagin, Sukzinamid, Resorzin, Katechusäure, Tetramethylammoniumjodid usw. darin auflösen, daß sich beim Erkalten ein dichter Filz von Kristallen bildet; die scheinbare Lösung bleibt ebenso homogen wie zuvor, es findet nicht die mindeste Ausscheidung der Kohlepartikelchen statt. Ebenso läßt sich die Lösung ohne Schwierigkeit mit Anilinfarbstoffen, z. B. Eosin, Wasserblau, Tropäolin, Kongorot vermischen, ohne daß die geringste Absorption der Farbstoffe durch die Kohle und dadurch Entfärbung der Lösung stattfänden.

Völlig anders verhält sich aber die Pseudolösung, wenn beispielsweise ein Körnchen Salmiak, Ammoniumsulfat, Chininbisulfat, Zitronensäure usw. eingebracht wird. Wenn auch die Menge des fremden Körpers nur ganz unbedeutend ist, so wird nichtsdestoweniger sofort alle Kohle in Form von Flocken und Klumpen gefällt, und alle Versuche, durch Zerreiben der Flocken die frühere gleichmäßige Verteilung wiederherzustellen, bleiben vergebens. In gleicher Weise wirken manche Farbstoffe wie: Malachitgrün, Hofmannsviolett, Magdalarot, Safranin, Bismarckbraun, Modebraun, Chrysoidin usw., und zwar zeigt sich dabei nicht nur eine Sedimentation der Tusche, sondern es wird zugleich der Farbstoff selbst niedergeschlagen (von der ausfallenden Tusche »mitgerissen«), so daß bei passenden Verhältnissen die Lösung sich völlig entfärbt.

Auch einfache Flüssigkeiten können sedimentierend wirken. So kann z. B. die wässerige Tusche noch recht gut mit gewöhnlichem Alkohol versetzt werden, bereits Zusatz von Propyl- und noch mehr Zusatz von Butyl-, Amyl- und Kaprylalkohol bewirken indes, daß die Kohlepartikelchen sich ausscheiden.

Erheblich weniger gut als flüssige Tusche zeigen die Sedimentationserscheinungen Suspensionen gröberer Pulver.

Höchst auffällig erwies sich der Einfluß von Gelatine. Bringt man in verdünnte flüssige Tusche ein Stückchen fester Gelatine, so wird anscheinend infolge einer aus der Gelatine ausdiffundierenden löslichen Substanz die Tusche sofort in Flocken niedergeschlagen. Bringt man aber durch Erwärmen die Gelatine zur Lösung und verteilt sie durch Hin- und Herschieben des Deckglases gleichmäßig, so wird die Tusche wieder völlig homogen. Setzt man zu solcher mit Gelatine verdickter Tusche Malachitgrün, Hofmannsviolett oder saures Chininsulfat, so tritt nicht die geringste Sedimentation ein. Ebenso verhalt sich flüssige Tusche, welche mit arabischem Gummi verdickt ist, völlig indifferent gegen salpetersaures Ammoniak. Setzt man zu derartiger mit Gummi verdickter Tusche Alkohol, welcher den Gummi ausfällt, so fällt auch gleichzeitig die Kohle nieder.

Methylviolett, welches aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Salmiak sofort ausgefällt wird, verbleibt völlig in Lösung, wenn dieselbe mit Gelatine verdickt ist, ja selbst bereits ausgeschiedener Farbstoff kann durch Zusatz von Gelatine wieder in Lösung gebracht werden. Dabei kann der Salmiak in der Wärme in solcher Menge zugesetzt werden, daß er beim Erkalten in dicht aneinander gereihten Kristallen sich ausscheidet, und es scheint nicht unmöglich, auf diesem Wege, auch mit Anilinfarben gefärbte Kristalle anorganischer Verbindungen herzustellen, was sonst wegen der Sedimentation der Farbstoffe auf die größten Schwierigkeiten stoßt. Wird Lösung von Hofmannsviolett mit Gummi verdickt und flüssige Tusche zugesetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag, falls die Tusche rein ist. Wird aber auch diese mit Gummi verdickt, so bleibt der Niederschlag aus.

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 157, 1894. Siehe ferner über elektrische Konvektion, Sedimentation und Diffusion. Ibid. 14, 301, 1894.

[2] Liquid. chinese ink von E. Wolff & Son.

Violette Fettfarbe löst sich in Benzol nur unter Flockenbildung. Wird aber der Lösung Kautschuklösung beigefügt, so wird sie homogen. Ebenso lassen sich rote und violette Fettfarbe leicht homogen in geschmolzenem Kolophonium lösen, löst man aber das gefärbte Harz in Terpentinöl, so treten die Farbstoffmoleküle wieder zu Flocken zusammen[1].

Ähnliche Erfahrungen machte Bredig (l. c.) bei den oben erwähnten von ihm hergestellten kolloidalen Metalllösungen. Zusatz von Gelatine verhindert die Fällung. Fällt man die Gelatine mit Alkohol, so reißt sie als Lack das Gold mit nieder. Mit der Gelatine geht das so gefällte Gold in Wasser auch wieder in Lösung[2].

Lobry de Bruyn[3] macht darauf aufmerksam, daß bei Mischung von Silbernitrat mit Kalibichromat in Gelatine anscheinend kein Niederschlag entsteht, weil derselbe kolloidal bleibt.

Lottermoser[4] fand, daß überhaupt Ausfällungen durch Zusatz sehr beständiger Kolloide verhindert werden. Ein Niederschlag erfolgt nur, wenn letztere mit niedergeschlagen werden[5].

Guthrie[6] macht darauf aufmerksam, daß Kristalloide (amorphe Körper) sich nicht nur in jedem Verhältnis in Wasser lösen, sondern daß auch kein Kolloid ein anderes beim Zusammenmischen niederschlägt. Es erscheint indes fraglich, ob diese Sätze allgemein Gültigkeit haben.

Nach Bredig verhält sich kolloidal gelöstes Platin als unorganisches »Element«; dasselbe ist ebenso empfindlich gegen Gifte, wie die ungeformten Elemente, die Enzyme, deren Wirkung auf Katalyse beruht[7].

Das Wesen der Katalyse besteht in einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit der Aufhebung eines Übersättigungs- oder Überkühlungszustandes haben die katalytischen Erscheinungen das gemein, daß sie von selbst verlaufen können, d. h. daß die freie Energie des Systems abnimmt. Es sind instabile oder metastabile Systeme. Die kleinste Menge Quecksilber genügt, eine große Menge Aluminium zur Oxydation zu bringen, d. h. wenn das Aluminium in Wasser gestellt wird, die Bildung von Tonerdedendriten und Entwicklung von Wasserstoff zu veranlassen[8].

$^1/_{1000000}$ Grammmolekül Blausäure schwächt die Wirkung des kolloidalen Platins als Katalysator erheblich. Nach einer Erholungspause ist aber die Wirkung des »Giftes« wieder verschwunden.

14. Ergebnis.

Die bisher besprochenen Untersuchungen lassen erkennen, daß die Kraft, welche die Moleküle zwingt, sich an einen Kristall anzusetzen, identisch sein dürfte mit der Kraft der Adsorption, und diese identisch mit Adhäsion oder Kohäsion; Kohäsion kommt aber auch amorphen Stoffen zu. Besitzen also auch die amorphen Körper im Prinzip jene Kraft der Adsorption, welche sie befähigen würde, in Lösungen weiter zu wachsen, ja sogar, falls sie anisotrop sind, eine gewisse molekulare Richtkraft, wie sie den Kristallen eigentümlich ist, so können sie doch niemals in der eigenen Lösung weiter wachsen, ihre Löslichkeit ist gewöhnlich irreversibel, sie besitzen keinen Sättigungspunkt und lassen sich hiernach leicht von kristallinischen Modifikationen unterscheiden. Wohl ist ein Wachstum in fremder Lösung möglich, es führt aber naturgemäß nur zur Bildung einer sehr dünnen Haut des fremden Stoffes, weil dann der Körper sich wie ein Kristallaggregat des letzteren verhält.

Wie S. 137 gezeigt, kann man etwa so definieren: »Ein Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher in seiner Lösung zu wachsen vermag«, oder genauer, da bei dem Wachsen des Kristalls die neu sich ansetzenden Schichten in genau derselben Weise anisotrop sind wie der wachsende Kern, »welcher molekulare Richtkraft auszuüben vermag«, oder am einfachsten, »welcher einen Sättigungs- (bezw. Erstarrungs- oder Umwandlungspunkt)« besitzt. Diese Definition paßt auch für die flüssigen Kristalle, welche durch stetige Übergänge mit den festen verbunden sind[9].

[1] Ich bin auf diese Tatsachen gestoßen bei Gelegenheit meiner mikroskopischen Untersuchungen. Vermutlich war der eigentümliche Einfluß der Gelatine schon seit langer Zeit den Fabrikanten flüssiger Tusche bekannt. In der Literatur habe ich diesen erst nach Erscheinen meiner Abhandlung erwähnt gefunden, indes ohne Literaturangabe.

[2] Über kolloidales Silber siehe Küspert, Chem. Ber. **35**, 2815—2816, 1902. Als Träger für das kolloidale Silber fungiert Wasserglas, die Lösungen sind haltbar und lassen sich leicht verdünnen.

[3] Lobry de Bruyn, Wied. Ann. Beibl. **24**. 1075, 1900.

[4] Lottermoser. Phys. Zeitschr. **1**, 148, 1900.

[5] Über die Verhinderung der Sedimentation von Goldlösungen durch Leim usw. siehe unten Schulz u. Zsigmondy, Naturw. Rundschau **18**. 33, 1903.

[6] Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 1875

[7] Über Katalyse siehe W. Roth, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht, **16**, 153, 1903.

[8] Siehe Biernacki, Wied. Ann. **59**, 664, 1896.

[9] Quincke, Berl. Akad. Ber. **7**, 262, 1904, definiert neuerdings: »Feste Körper sind Flüssigkeiten mit großer Viskosität und großer

Baumhauer[1], welcher sich mit der neuen Definition nicht befreunden kann, macht folgende Vorschläge:

»Nach Lehmann ist ein Kristall ein anisotroper, mit molekularer Richtkraft begabter Körper; dabei besteht die molekulare Richtkraft« darin, daß beim Wachstum die neu angelagerten Schichten dieselbe Anisotropie zeigen, wie der ursprüngliche Körper, und daß die Struktur nicht durch äußeren Zwang aufrecht erhalten wird. Dennoch scheint mir der Begriff »Kristall« eine gesetzmäßige polyedrische Form zu erfordern. Man würde deshalb wohl homogene feste und homogene flussige Körper unterscheiden können, wovon nur die ersteren eigentliche Kristalle, die anderen, die sogenannten flüssigen Kristalle (kristallinische Flüssigkeiten) darstellen. Im Gegensatz hierzu ständen dann die Körper, bei welchen alle Vektoren, mögen sie irgendwelche Lage haben, physikalisch gleich sind, und die man ebenfalls in feste und flüssige einteilen kann, wovon die ersteren die amorphen Körper, die letzteren die tropfbarflüssigen und dabei gegen Richtungsunterschiede indifferenten Substanzen (die gewöhnlichen Flüssigkeiten) umfassen.

Im Prinzip läßt sich hiergegen nichts einwenden, da es sich ja nur um Ersetzung des Wortes »flüssige Kristalle« durch das Wort »uneigentliche Kristalle« handelt. Ein Gewinn ist aber damit nicht erzielt, denn man müßte alsbald hinzufügen, daß sich die uneigentlichen Kristalle ihrem Wesen nach nicht unterscheiden von den eigentlichen, vielmehr durch kontinuierliche Übergänge mit ihnen verbunden sind, ja sogar in die gleichen Systeme eingereiht werden können und sich nur durch eine sehr geringe Differenz des elastischen Verhaltens davon unterscheiden. Ein scheinbarer Gewinn beruht darin, daß die Lehrbücher der (eigentlichen) Kristallographie sich nach wie vor auf Behandung der in schönen mathematisch genauen Polyedern ausgebildeten Kristalle beschränken könnten. Aber, wo bleiben dann die fließenden Kristalle speziell die eiförmigen und zylindrischen Übergangsformen? Da sie festen Aggregatzustand besitzen, gehören sie notwendig zu den eigentlichen Kristallen, man wird ihnen also die Aufnahme in die eigentliche Kristallographie nicht versagen dürfen, und da es zwischen der Eiform und der Kugel unzählige Übergänge gibt, so müßte man dort doch auch alle Eigentümlichkeiten der flussigen Kristalle besprechen, selbst wenn man den extremen Fall, daß die Form eine absolut genaue Kugel ist, in die Hydrostatik verweist, was aber dann wohl sich nicht mehr lohnen würde.

Ostwald[2] bemerkte zu meiner Arbeit über tropfbar flüssige Kristalle: »dem Referenten erscheint es fraglich, ob zu einer so radikalen Umgestaltung der Anschauungen genügender Anlaß vorhanden sei, bezw. ob von derselben ein entsprechender Nutzen erwartet werden könne.«

Daß ein so gründlicher Kenner der physikalisch-chemischen Erscheinungen, wie Ostwald, trotz der in diesen Äußerungen zutage tretenden entschiedenen Antipathie gegen den neuen Begriff, nichts anderes dagegen vorzubringen vermag, als daß der Nutzen nicht genügend erscheine, spricht entschieden zugunsten der neuen Auffassung. Denn wenn dieselbe auch gar keinen weiteren Nutzen brächte, wenn es sich lediglich um Ausfüllung einer Lücke in unseren Kenntnissen handelte, wäre meines Erachtens die Aufstellung des Begriffs gerechtfertigt, denn das Ziel der Wissenschaft ist, wie niemand bestreiten wird, die Erkenntnis der Wahrheit.

Übrigens bin ich der Meinung, daß die neue Erkenntnis auch durchaus nicht ohne Nutzen sei. Dieser Nutzen besteht hauptsächlich in der Widerlegung der von Ostwald und anderen Vertretern der physikalischen Chemie allen Betrachtungen zugrunde gelegten Hypothese der Kontinuität der Aggregatzustände und polymorphen Modifikationen, in dem Nachweis, daß die optischen Eigenschaften einer Substanz nicht durch die Art der Aggregation der Moleküle, sondern durch die Beschaffenheit der Moleküle selbst bestimmt werden, so daß die bei den verschiedenen Modifikationen und Aggregatzuständen eines Stoffes hervortretenden optischen Verschiedenheiten als ein zuverlässiger Beweis aufzufassen sind, daß die Moleküle derselben nicht identisch sein können, in Übereinstimmung mit den Vorstellungen, zu welchen ich früher, wir dies in meiner Molekularphysik dargelegt ist, auf anderem Wege gelangt war, und zwar ohne spezielle Hypothesen über die Molekularkonstitution[3].

Diese Unvereinbarkeit des neuen Begriffs mit den bisher geltenden Hypothesen der Molekularkonstitution wird auch von Tammann hervorgehoben, der sich deshalb, allerdings ohne Erfolg, bemuhte, die Unhaltbarkeit des Begriffs nachzuweisen.

Relaxationszeit.... Bei festen Körpern erzeugt die elastische Nachwirkung ähnliche Änderungen der Gestalt und der Dimensionen wie bei klebrigen Flüssigkeiten.... Wasser ist eine Flüssigkeit mit kleiner Viskosität und verschwindend kleiner Relaxationszeit. Zwischen festen Körpern und Wasser gibt es alle möglichen Übergänge, alle möglichen Werte der Viskosität und Relaxationszeit« (vgl. S. 91).

[1] Baumhauer, Rektoratsrede über den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Kristallformen, 1901, S. 43.

[2] W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 192, 1890.

[3] Der Titel des Buches ist allerdings irreleitend. Wer aber den Inhalt näher prüft, wird finden, daß nicht nur der Begriff, sondern auch das Wort Molekül vermieden ist, abgesehen von einem kleinen Schlußkapitel, welches ausschließlich als Zusammenstellung von Theorien bezeichnet ist (vgl. übrigens S. 145).

III. Polymorphie.

1. Definition.

Bereits eingangs S. 9 wurde hingewiesen auf die Konsequenzen, welche sich aus der Existenz flüssiger Kristalle hinsichtlich der Theorie der Polymorphie ergeben.

Die Entstehung des Begriffes der Dimorphie beginnt mit dem Ende des 18. Jahrhunderts, nachdem durch die Versuche von Lavoisier über Verbrennung des Diamanten bekannt geworden war, daß Diamant und Kohle chemisch identisch sind. Berzelius fand dann die Identität von Kalkspat und Arragonit, sowie von Schwefelkies und Markasit. Zunächst war man geneigt, die Verschiedenheit der Eigenschaften, insbesondere der Kristallform durch Verunreinigungen zu erklären[1], aber die weiteren Untersuchungen von Mitscherlich[2] erwiesen unwiderleglich, daß reiner Schwefel in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten kann, so daß Mitscherlich als der eigentliche Entdecker der Erscheinung zu betrachten ist, welche von ihm Di-, bezw. Polymorphie genannt wurde[3].

Zu gleicher Zeit fanden Wöhler (1823) und Liebig (1824) die identische Zusammensetzung der in ihrem chemischen Verhalten sehr verschiedenen Körper Cyansäure und Knallsäure, welcher Entdeckung rasch ähnliche folgten, so daß Berzelius (1832) sich veranlaßt sah, dieser neuen Erscheinung den Namen »Isomerie« zu geben.

Er konnte sich indes nicht entschließen, anzunehmen, daß auch bei Grundstoffen, wie z. B. Schwefel, die doch nicht aus verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, Isomerie vorliege, und führte deshalb für solche Fälle (speziell C, Si, S, Se, As, Te, Sb, Cr, Ti, Ta, Ur, Sn, Ir, Os, Cu und Mn) die besondere Bezeichnung »Allotropie« ein[4]. Nach seiner Ansicht existieren die allotropen Modifikationen der Grundstoffe höchst wahrscheinlich sogar noch in Verbindungen; es entsprechen beispielsweise den verschiedenen Modifikationen des Schwefels verschiedenen Klassen von Schwefelsäuren.

Die Allotropie umfaßt also sämtliche Fälle von Polymorphie bei Grundstoffen, außerdem aber solche Modifikationen, die überhaupt nicht in Kristallen auftreten, wie dünnflüssiger und zähflüssiger (löslicher und unlöslicher) Schwefel, Sauerstoff und Ozon u. dergl. Sie schließt dagegen nicht ein die Polymorphie bei zusammengesetzten Stoffen, die als Fälle von Isomerie zu deuten wären, im Gegensatz zu Frankenheims[5] Ansicht, welcher zufolge nicht nur die letztgenannten, sondern auch die allotropen Modifikationen durchaus selbständige isomere Körper sind, von welchen jeder in allen drei Aggregatzuständen auftreten kann.

Bereits bei Bravais[6], welcher ebenso wie Frankenheim sich mit Ausgestaltung der Theorie der Raumgitterstruktur der Kristalle beschäftigte, zeigt sich indes die Tendenz, die ursprüngliche Mitscherlichsche Auffassung, die Moleküle der polymorphen Modifikationen seien chemisch identisch, und das Auftreten der Modifikationen sei eine spezifische Eigenschaft kristallisierter Stoffe, dahin klarzustellen, daß als Ursache des Polymorphismus, welcher demnach wesentlich verschieden wäre von Allotropie und Isomerie im allgemeinen, lediglich verschiedene Raumgitteranordnung derselben Moleküle anzusehen ist.

[1] Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. Braunschweig 1863, I, 1003.

[2] E. Mitscherlich, Ann. chim. phys. 19, 415, 1821; 24, 264, 1823.

[3] Wallerant, Wied. Ann. Beibl. 22, 754, 1898, ist der Ansicht, daß der Ausdruck Polymorphie, welcher sich auf die Gestalt bezieht, nicht genügend bezeichnend sei, da es vorkommen könne, daß die beiden Modifikationen in derselben Kristallform auftreten. In der Tat habe ich selbst mehrere derartige Fälle beobachtet. Chlor-, Brom- und Jodammonium kristallisieren in zwei Modifikationen, die beide in Würfeln des regulären Systems auftreten, somit durch ihre Gestalt nicht voneinander zu unterscheiden sind (O. Lehmann, Molekularphysik I, 792, 1888).

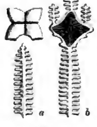


Fig. 444.

Am schönsten läßt sich die Erscheinung beobachten bei Lösungen, welche alle drei Substanzen zugleich enthalten. Ist die Lösung noch heiß, so scheiden sich zunächst Würfel aus, welche bei einigermaßen raschem Wachstum in bekannter Weise in Gestalt einer vierblätterigen Blume verzerrt erscheinen, bei sehr raschem Wachstum sogar ebenfalls ziemlich reichgegliederte trigonale Skelette bilden können. Bald erscheinen nun bei fortschreitender Abkühlung neben diesen fein gegliederte salmiakähnliche Skelette (Fig. 444 a), welche schon aus einiger Entfernung Anätzung der Oberfläche hervorrufen und, sobald sie einen Kristall erster Art wirklich erreichen, sofort in denselben hineinwachsen und ihn aufzehren (Fig. 444 b). Bei Lösungen, welche nur Brom- und Jodammonium enthalten, findet in der Regel nur Aufzehren auf einige Entfernung, d. h. unter Vermittlung des Lösungsmittels statt, bei solchen, die aus Chlor- und Jodammonium bestehen, geht das Aufzehren sehr langsam von statten, und gewöhnlich erscheinen statt der scharfkantigen Würfel Kombinationen mit dem Oktaeder, vollständige Oktaeder und oktaedrische Wachstumsformen (vgl. auch unter Skelette, S. 110).

[4] Berzelius, Pogg. Ann. 61, 1, 1844.

[5] Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. 16, 14, 1839.

[6] Bravais, Journ. de l'éc. polyt. 20, 101, 1851.

Mit geringen Modifikationen ist diese Ansicht, die später namentlich von Sohncke vertreten wurde, bis in die neueste Zeit die herrschende geblieben. Die physikalischen Eigenschaften einer kristallisierten Substanz sollen danach in erster Linie von der Art der Aggregation der Moleküle, d. h. von der Beschaffenheit des Raumgitters abhängen[1]. Insbesondere soll die Verschiedenheit der Drehung der Polarisationsebene links- und rechtsdrehender Modifikationen derselben Substanz[2], obschon solche auch bei Flüssigkeiten und Gasen zu beobachten ist, durch verschiedene schraubenförmige Anordnung der Moleküle im Raumgitter bedingt sein (l. c. S. 238).

Daß Umwandlung einer Modifikation in eine andere im festen Zustande möglich ist, wäre in der Art zu deuten, daß, ganz wie bei mechanischen Systemen, stabile und labile Gleichgewichtslagen der Moleküle möglich sind, wobei allerdings bezüglich der labilen Raumgitteranordnungen nicht wie beim labilen Gleichgewicht eines auf einer Spitze ruhenden Körpers die geringste Erschütterung, z. B. Anblasen, ausreicht, das Gleichgewicht zu stören und Umkippen in die stabile Lage zu veranlassen, sondern wie bei labilen Systemen mit einschnappenden Federn eine mehr oder minder große Kraft, im vorliegenden Falle die molekulare Richtkraft der einen Modifikation auf die Moleküle der anderen, damit in Berührung gebrachten, erforderlich ist, die Umlagerung auszulösen.

Eine Modifikation dieser Strukturtheorie der Polymorphie wurde von Mallard ersonnen.

Nach Mallard[3] ist der Grund des Überganges in eine dimorphe Modifikation der, daß sich ein Teil der Moleküle des Raumgitters in Zwillingsstellung begibt. Wenn nur einzelne Moleküle diese Gruppenbildung vornehmen, dann veranlaßt dies Zwillingsbildung; wenn es bei allen Molekülen geschieht, dann bedeutet dies eine Umwandlung in ein höheres Kristallsystem[4].

Diese Auffassung hat indes mehrfachen Widerspruch gefunden[5]. So schreibt Groth[6], indem er zunächst die Mallardsche Auffassung etwas näher erläutert:

»Die eine ‚Grenzform' darbietenden Kristalle — z. B. die des schwefelsauren Kaliums, welche rhombisch mit fast hexagonaler Symmetrie sind — wandeln sich bei einer bestimmten Temperatur in diejenigen höher symmetrischen um, deren Form sie ähneln, z. B. entstehen in dem angeführten Falle bei ca. 650° wirklich hexagonale Kristalle. Ist dieser Zustand erreicht, so besteht das Salz nun zwar aus rhombischen Kristallmolekülen wie vorher, aber in dreierlei, um 120° gegeneinander gedrehten Orientierungen regelmäßig miteinander alternierend; wir treffen also erst, nachdem wir eine Gruppe von je drei Molekülen überschritten haben, die gleiche Orientierung wieder, und da man als ‚Kristallmolekül' die kleinsten gleichartigen Teilchen betrachten kann, welche sich regelmäßig wiederholend den Kristall aufbauen, so ist jetzt das Kristallmolekül das Dreifache von dem des rhombischen schwefelsauren Kaliums, es hat also eine ‚Polymerisation' stattgefunden. Gegen diese Betrachtung ist einzuwenden, daß alsdann der Begriff eines Kristallmoleküls etwas Willkürliches wird, denn schon bei der einfachen, hier als Beispiel gewählten Anordnung kann man die Gruppe von je drei Molekülen ganz beliebig wählen, und bei komplizierteren Strukturen, z. B. einer solchen, wie sie nach dem Folgenden wahrscheinlich dem Quarz zugrunde liegt, kann eine Einteilung in Molekülgruppen, welche sich periodisch wiederholen, zwischen jedweden zwei Molekülen begonnen werden, ist also ganz arbiträr.

Ferner sprechen auch gerade die eigenen Beobachtungen des Herrn Mallard am schwefelsauren Kalium gegen die Auffassung, daß die hexagonalen Kristalle, welche bei 650° entstehen, die oben beschriebene Struktur besitzen, denn alsdann müßten dieselben positive Doppelbrechung zeigen.«

Ungeachtet dieser und anderer Einwendungen hat indes doch die Mallardsche Auffassung zahlreiche Anhänger gefunden.

Manche Autoren, insbesondere O. Mügge, rechnen auch polymorphe Umwandlungen geradezu zu den künstlichen Zwillingsbildungen, obschon doch z. B. bei der künstlichen Zwillingsbildung bei Kalkspat der abgeschobene Teil trotz der Verdrehung der Moleküle noch ebenso Kalkspat mit denselben Eigenschaften ist wie zuvor[7] (S. 18).

O. Mügge macht sich allerdings selbst den Einwand, daß künstliche Zwillingsbildung speziell bei Chlorbaryum nur dann durch Erhitzen hervorgerufen wird, wenn infolge ungleichmäßiger Temperaturverteilung Spannungen entstehen und ausbleibe bei gleichmäßiger Erwärmung.

»Bei anderen Kristallen, z. B. Kryolith und Leadhillit ist dies dagegen unter denselben Umständen der Fall, während bei gewöhnlicher Temperatur Druck nicht auf sie einwirkt. Bei ihnen muß also die Labilität des Molekular-

[1] Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig 1879. S. 211 u. ff.
[2] Vgl. auch J. H. Adriani, Über Racemkörper. Zeitschr. f. phys. Chem. 33. 4. 1900.
[3] Mallard, Bull. soc. min. 1, 1878; 3. 1880; Revue scientifique, 1887, 30 juillet et 6 août.
[4] Mallard erklärt auf solche Weise sogar die chemische Polymerisation.
[5] Siehe Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 36, 514. 1902.
[6] Groth, Festrede, München 1888.
[7] S. F. Wallerant, Wied. Ann. Beibl. 23, 338, 1889; O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1, 137, 1888; Wied. Ann. Beibl. 14, 246, 1901.

netzes bei höherer Temperatur zunehmen und dann sehr groß werden, so daß schon sehr geringe Spannungen zu Umlagerungen führen.«

Wyrouboff[1]: sagt:

»Il n'y a que deux façons de concevoir l'architecture des corps, qui different par leurs propriétés tout en possédant la même composition centésimale: ou bien ils sont formés de molécules identiques diversement disposés, ou bien les molécules qui les composent sont elles même différentes. Dans le premier cas on a le polymorphisme, dans le second l'isomérie.«

Da polymorphe Modifikationen in chemischer Hinsicht sich durchaus gleich verhalten, wäre hiernach anzunehmen, daß sie sich lediglich durch Verschiedenheit des Raumgitters unterscheiden.

Nachdem Methoden bekannt geworden sind, das Molekulargewicht einer Substanz im festen Zustande zu bestimmen (auf Grund der van 'tHoffschen Hypothese der Existenz fester Lösungen), hat man auch versucht, nachzuweisen, daß die Molekulargewichte der verschiedenen Modifikationen identisch sind.

Schaum[2] faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in folgenden Worten zusammen:

»Bei physikalisch isomeren Formen sind chemisch und physikalisch völlig identische Moleküle nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet. Daher ist die physikalische Isomerie an den festen Aggregatzustand gebunden«, und weiter:

»Wir dürfen also, solange nicht experimentelle Resultate auch das Vorkommen von Polymerie bei physikalisch isomeren Formen beweisen, die physikalische Isomerie als dadurch verursacht ansehen, daß chemisch und physikalisch völlig identische Moleküle nach verschiedenen Gesetzen, d. h. nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet sind.«

Gegen diese Behauptung lassen sich nun zahlreiche Einwendungen geltend machen.

So kann man z. B. die Zuverlässigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen beanstanden, wie dies von Bodländer[3] geschah, welcher in dieser Beziehung als Ergebnis seiner Untersuchungen erklärt:

»In keinem Falle haben die bisher vorliegenden Beobachtungen an isomorphen Mischungen die Molekulargröße fester Stoffe im gemischten oder im reinen Zustande einwandsfrei zu bestimmen gestattet.«

Aber auch schon ohne Untersuchungen wird man in dieser Hinsicht Zweifel hegen dürfen, da weder die Theorie der festen Lösungen, noch die Anwendung des Avogadroschen Gesetzes auf diese Fälle[4], als genügend sichere Fundamente für Molekulargewichtsbestimmungen gelten können.

Gibt man indes auch die Richtigkeit dieser Bestimmungen zu, so wäre damit eine völlige Identität der Moleküle immerhin noch nicht bewiesen, da natürlich das Gewicht allein die Beschaffenheit noch nicht bestimmt.

Beweisend in dieser Hinsicht dürfte aber sein, daß die polymorphen Modifikationen anscheinend keine Verschiedenheit des chemischen Verhaltens aufweisen. Könnte eine solche Verschiedenheit nachgewiesen werden, so wäre daraus zu schließen, daß chemische Isomerie vorliegt, somit eine eigentliche, von der chemischen Isomerie verschiedene Polymorphie überhaupt nicht existiert.

Aus diesen Gründen, weil anzunehmen ist, daß die Moleküle verschieden sind, obschon chemische Verschiedenheiten nicht nachzuweisen sind, hat man die Erscheinung auch als physikalische Isomerie bezeichnet[5]. Für die Verschiedenheit der Moleküle spricht namentlich, daß in dem Verhalten mancher dieser Körper bei Temperatur- und Druckänderungen eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Verhalten von chemischen Verbindungen hervortritt.

Die hier gemeinten Erscheinungen, die Dissoziationserscheinungen wurden ungefähr zu dieser Zeit von Deville (1857) entdeckt und vielfach eingehend untersucht, so daß ein Vergleich sehr nahe lag[6].

Immerhin dauerte es noch geraume Zeit, bis klar erkannt wurde, daß für eine bestimmte Klasse von polymorphen Körpern eine »Umwandlungstemperatur« (bzw. ein Umwandlungsdruck) existiert, für welche sich ähnliche Sätze aufstellen lassen, wie für die »Dissoziationstemperatur« (bezw. den Dissoziationsdruck).

In zwei Fällen hat bereits Mitscherlich[7] erkannt, daß die Umwandlung polymorpher Körper sich umkehren läßt, zuerst bei Quecksilberjodid. Er schreibt:

»Sublimiert man Quecksilberjodid, so erhält man schöne gelbe kristallinische Blätter; schmilzt man es, so

[1] Wyrouboff, Bull. soc. min. **8**, 398, 1885.

[2] K. Schaum, Die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift, Marburg 1897, S. 56.

[3] Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. **12**, 52, 1898.

[4] D. h. der Betrachtungen der kinetischen Molekulartheorie, aus welchen sich das Avogadrosche Gesetz ergibt.

[5] Carius, Lieb. Ann. **126**, 216, 1863; **130**, 237, 1864; Zincke, ibid. **159**, 379, 1871; **182**, 244, 1876; Laubenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 760, 1876.

[6] O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 12, 1889.

[7] Mitscherlich, Pogg. Ann. **28**, 117, 1833.

erhält man eine kristallinische gelbe Masse; wenn die Temperatur der gelben Masse bis zu einem bestimmten Punkt sinkt, so ändert sich die gelbe Farbe plötzlich in eine intensiv rote um. . . . Die Veränderung geht plötzlich und ruckweise vor sich; manchmal kann man einzelne Kristalle unverändert bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten lassen, ohne daß sie sich verändern, stößt man aber an das Papier, worauf sie liegen, oder berührt man sie, so findet diese Veränderung plötzlich statt. . . . Man kann diese roten Kristalle durch Erwärmen wieder gelb machen, ohne sie schmelzen oder sublimieren zu brauchen, wenn man nur etwas vorsichtig verfährt, und dabei gleichfalls den plötzlichen Übergang der roten Farbe in die gelbe beobachten.«

Die Rückumwandlung des Schwefels wurde zuerst 1841 von Marchand und Scheerer beobachtet. Sie schreiben hierüber[1]:

»Wir suchten nun die beständigere Form, die dichtere Modifikation in die leichtere umzuwandeln, ohne sie zu schmelzen, und zwar dadurch, daß wir sie bis nahe an den Punkt erhitzten, wo der Schwefel anfängt, flüssig zu werden. Obgleich der Schwefel bekanntlich nicht zu den Körpern gehört, welche, ehe sie schmelzen, weich werden, so hatten wir doch Hoffnung, durch den anhaltenden Einfluß einer hohen Temperatur eine solche Umwandlung herbeiführen zu können, indem wir uns des Beispiels mit dem Réaumurschen Porzellan und ähnlicher dahin gehörender Erscheinungen erinnerten, welche sich genau an diesen Versuch anschlossen. Wir erhitzten daher Schwefel, welcher aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert war, in einem Luftbade 12—14 Stunden lang bis zu 109—110° C. Die Erhitzung muß sehr lange fortgesetzt werden, wenn man die Umwandlung bewirken will.

Nach Ostwald[2] hat bereits Mitscherlich in einer unveröffentlicht gebliebenen Arbeit vom Jahre 1832 ausgesprochen, daß sich Schwefel vorwärts und rückwärts umwandeln kann. Daß er Bedenken trug, dies zu publizieren, weist ebenso wie die angeführten Zitate darauf hin, daß man damals die Umkehrung der Umwandlung noch für eine von vielen Umständen und Zufälligkeiten abhängige Erscheinung hielt und von der Existenz einer Umwandlungstemperatur noch keine Ahnung hatte. Selbst die Beschäftigung mit den nahe verwandten Dissoziationserscheinungen, der von ihm ebenfalls entdeckten Umwandlung wasserhaltiger Kristalle in wasserärmere beim Erhitzen und Rückumwandlung beim Erkalten[3], und später die Messung der Umwandlungswärme bei Schwefel[4], sowie die Beobachtung des Einflusses der Befeuchtung mit einem Lösungsmittel auf die Leichtigkeit der Umwandlung, führten noch nicht zur Auffindung der Umwandlungstemperatur.

In dem großen zur Zeit der Publikation meiner ersten Arbeiten über physikalische Isomerie und die Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen erschienenen Handbuch der Chemie von Gmelin-Kraut[5], in welchem die Umwandlung des Schwefels auf 20 engbedruckten Seiten behandelt[6] wird, ist ebenfalls noch nicht von einer »Umwandlungstemperatur« die Rede, und in den gleichzeitig erschienenen »Thermodynamischen Studien« von Gibbs[7], in welchen auf S. 380 meine Arbeit zitiert ist, wird geradezu ausdrücklich hervorgehoben, daß die Modifikationen fester Körper keine bestimmte Umwandlungstemperatur haben können, da infolge der inneren Reibung festen Körpern die nötige Beweglichkeit der Anteile fehlt[8].

[1] Marchand u. Scheerer, Jahrb. f. prakt. Chem. **24**, 146, 1841; siehe auch Haidinger, Pogg. Ann. **6**, 191, 1826 und Hayes, Sill. Am. Journ. **16**, 174, 1829. Weitere Literatur s. Reicher, Acad. proefschrift; Amsterdam 1883; Beibl. **8**, 416, 1884.

[2] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **2**, 395, 1893.

[3] E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **37**, 638, 1836.

[4] E. Mitscherlich, Berl. Akad. Ber. 1852. Für Quecksilberjodid wurde sie von Weber, Pogg. Ann. **100**, 131, 1857, bestimmt.

[5] Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. Heidelberg 1877, I (1), 150.

[6] Es heißt dort S. 156: »Die leiseste Erschütterung, schon das Anblasen, begünstigt diese Umwandlung; läßt man die Kristalle möglichst langsam und ruhig 24 Stunden lang erkalten, so sind sie jetzt haltbarer. Die Umwandlung beginnt mit der Bildung einzelner hellgelber, undurchsichtiger Punkte, die sich allmählich ausbreiten. Sind die Kristalle ganz undurchsichtig geworden, so ist ihr spez. Gewicht von 1,982 auf 2,038 gestiegen. Bei diesem Übergange bilden sich immer Risse im Inneren. Erhitzt man umgekehrt Schwefel 12 Stunden lang auf 100 bis 110°, so sinkt sein spez. Gewicht von 2,049 auf 1,985; dasselbe steigt aber nach mehreren Tagen in der gewöhnlichen Temperatur wieder auf 2,048. Läßt man Schwefel erstarren, in den ein Thermometer taucht, und erschwert die Abkühlung des erstarrten Schwefels durch Umgebung mit Baumwolle, so bewirken schwache Schläge an den Becher ein Steigen des Thermometers um 1/4 bis 1° und wiederholte um 2 bis 3°, indem der durch Erschütterung beschleunigte Übergang des Schwefels 2 in Schwefel 1 mit Wärmeentwicklung verknüpft ist.«

»Die Umwandlung wird durch Einwirkung der chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes beschleunigt (Brame, Instit. 1853, S. 305).

[7] Gibbs, Thermodynam. Studien, deutsch von Ostwald, Leipzig 1892, S. 43, Anmerk. 1.

[8] Bezüglich des Dimorphismus im allgemeinen wird in Gmelin-Krauts Handbuch berichtet: »Es scheint vorzüglich von der Temperatur abzuhängen, ob ein Körper in Kristallen dieses oder jenes Systems anschleßt«. . . . »Die bis jetzt bekannt gewordenen Fälle von Dimorphismus sind, mit Inbegriff der bei einfachen Stoffen beobachteten, folgende: Kohlenstoff, Schwefel, Kupfer, Kupferoxydul, Bleioxyd, Titanoxyd, arsenige Säure, Halbschwefelkupfer, Zweifachschwefeleisen, Jodquecksilber, kohlensaurer Kalk, Salpeter, Salmiak, Jodkalium, chromsaures Bleioxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, saures phosphorsaures Natron, Vesuvian (Granat), Augit (Tafelspat), Feldspat (Albit), Sodalith (Skapolith).«

Schon diese Aufzählung dimorpher Stoffe läßt erkennen, daß damals die Umwandlungstemperatur noch nicht bekannt sein konnte.

Von einem Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung fertiger Kristalle wird überhaupt nicht gesprochen, sondern nur von dem Einfluß auf die Bildung neuer Kristalle aus Lösungen. Die allgemein verbreitete Meinung war aber die, daß weniger die Temperatur, als die

»Sie erfolgt rasch durch Zerstoßen oder durch Berührung mit Lösungsmitteln besonders mit Schwefelkohlenstoff oder gesättigter Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.«

Mitscherlich spricht nur von »Grenztemperaturen«, da in der Tat, was sehr natürlich ist, aus den damals vorliegenden Messungen die Identität der Umwandlungspunkte für die Vor- und Rückumwandlung noch nicht erkannt werden konnte und auch wegen der großen inneren Reibung oder Zähigkeit der festen Körper von vornherein wenig wahrscheinlich erschien.

Der Wahrheit näher kommen die Untersuchungen Frankenheims bei Salpeter; er gebraucht auch in den späteren Arbeiten bereits den Ausdruck Umwandlungstemperatur, verfällt aber in den Fehler, das, was er bei Salpeter beobachtet hatte, sofort nicht nur für alle polymorphen Stoffe, sondern, da er diese zu den chemisch isomeren rechnete, auch für die ungeheure Zahl der letzteren als gültig anzunehmen, und auch jeder polymorphen Modifikation drei Aggregatzustände zuzuschreiben. In dieser Hinsicht sind die Ergebnisse Frankenheims direkt als unrichtig zu bezeichnen, und dies mag auch der Grund gewesen sein, daß selbst das, was an ihnen richtig war, keine Beachtung fand, daß kein Lehrbuch sie berücksichtigte. Frankenheim konnte noch nicht zu einer klaren Einsicht gelangen, weil die Zahl seiner Versuche viel zu klein war, und vor allem, weil ihm das Kristallisationsmikroskop fehlte, was jeder, der zuerst mit einem gewöhnlichen Mikroskop zu arbeiten versucht hat, ohne weiteres einsehen wird.

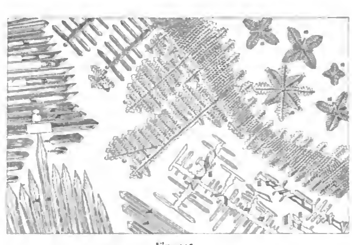


Fig. 445.

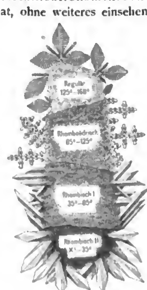


Fig. 446.

Da Frankenheims Umwandlungstemperatur nirgends erwähnt war, wurde ich, wie in dem Buche Molekularphysik beschrieben ist, auf anderem, völlig selbständigem Wege zur Auffindung von Umwandlungserscheinungen, von welchen schon Frankenheim einige untersucht hatte, geleitet; wenn ich auch schließlich (in selbstverständlicher Anerkennung der Priorität Frankenheims) eine Beschreibung meiner Versuche gegeben habe, nach welcher man glauben konnte, sie seien lediglich eine Fortsetzung von Frankenheims Arbeiten.

Speziell waren es zunächst die Beobachtungen bei salpetersaurem Ammoniak, welche ergaben, daß dieser Stoff vier feste Modifikationen besitzt, daß er, nachdem er bei 161° erstarrt ist, nochmals bei 125,6°, dann abermals bei 82,8° und endlich bei 32,4° eine Umwandlung erfährt, und daß diese Umwandlungen beim Erwärmen bei den gleichen Temperaturen wieder rückgängig werden[1].

Diese Präzision, mit welcher die Umwandlung bei der entsprechenden Temperatur erfolgte, falls die beiden in Betracht kommenden Modifikationen in Berührung[2] waren, glich durchaus derjenigen, mit welcher Aggregatzustandsänderungen sich zu vollziehen pflegen.

chemische Natur des Lösungsmittels bestimmend sei. Man findet deshalb bis in die neueste Zeit gewöhnlich angegeben, daß die Substanz aus Alkohol in dieser, aus Benzol in jener Modifikation kristallisiere usw.

[1] Die von mir gegebenen Zahlen waren etwas andere, vgl. Fig. 449 aus Zeitschr. f. Kryst. I, Taf. V, Fig. 13, 1877. Die Abweichungen beruhen entweder auf Unreinheit des Materials, Ungenauigkeit des Thermometers oder Überkühlungs-, bezw. Überhitzungserscheinungen. (Zur Bestimmung des Schmelzpunktes diente eine klare Kristallplatte zwischen Glasplatten in einem Ölbad.) Zu Präzisionsmessungen in einem wohleingerichteten Institut hatte ich keine Gelegenheit, die meisten Versuche sind in meinem engen Studierzimmer ausgeführt, in welchem wohl ein Mikroskop aufgestellt werden konnte, nicht aber ein größerer Apparat.

[2] Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 105, 1877. Fig. 445 entspricht der Tafel I in Molekularphysik Bd. II.

Fig. 446 stellt die unter dem Mikroskop zu beobachtenden Formen der vier Modifikationen dar, Fig. 447[1] den Gang der Temperatur bei der Abkühlung mit den dem Freiwerden der Umwandlungswärme entsprechenden Knicken.

Eine große Anzahl weiterer ähnlicher Beobachtungen bei anderen Substanzen lieferte alsdann die experimentelle Grundlage, auf welche zuverlässige Schlüsse über die Existenz einer Umwandlungstemperatur in manchen Fällen, aber auch der Nichtexistenz in anderen gebaut werden konnten. Ich glaube nicht, daß es möglich gewesen wäre, ohne Benutzung des Kristallisationsmikroskops ein relativ so reichhaltiges Material in so kurzer Zeit zusammenzubringen, und finde eine Bestätigung dieser Meinung darin, daß von anderen, welche sich dieses Hilfsmittels nicht bedienten, nur wenig beigebracht worden ist, obschon sicherlich die Polymorphie eine außerordentlich verbreitete Erscheinung ist, so daß derjenige, der über eine größere Sammlung chemischer Präparate verfügt, mit Leichtigkeit mittels des Mikroskops eine Menge von weiteren Beispielen entdecken kann.

Die Aufnahme, welche diese mikroskopischen Entdeckungen fanden, war zunächst ungefähr dieselbe, welche der Auffindung der flüssigen Kristalle bereitet wurde. Entweder ging man darüber einfach zur Tagesordnung über oder suchte mich zu belehren, daß eine Umwandlungstemperatur nicht existieren könne, da ja, wie aus jedem chemischen Lehrbuch oder Journal zu ersehen, in unzähligen Fällen festgestellt sei, daß vor allem das Lösungsmittel, aus welchem die Substanz sich bildet, bestimmend sei für die Art wie sich die Molekule zusammenlagern, auch wurde behauptet, die Kristallisation sei keine physikalische, sondern eine rein chemische Erscheinung[2].

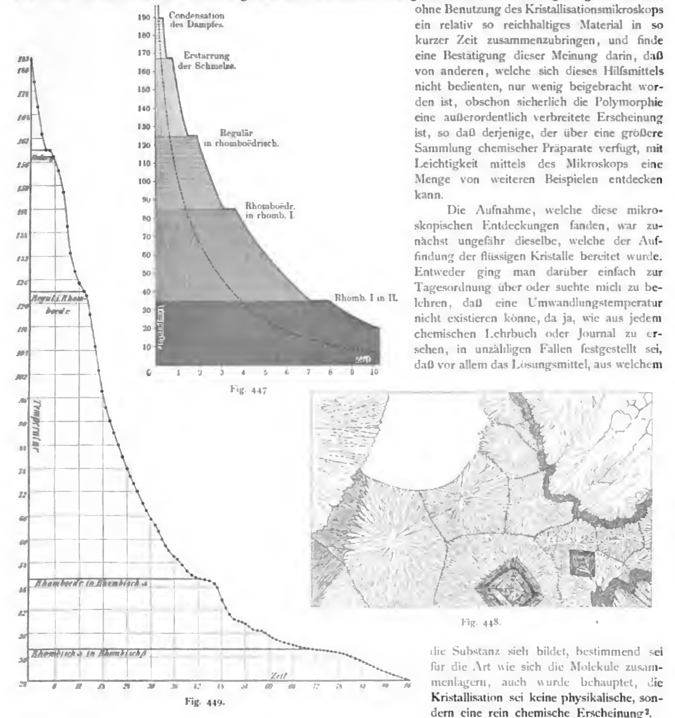


Fig. 447

Fig. 448.

Fig. 449.

[1] Schematische Darstellung aus Müllers Grundriß d. Physik. 14. Aufl. 1896. S. 202, Fig. 203.

[2] H. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1114 und O. Lehmann, ibid. 1733. 1884.

Jedenfalls wurde von dem Ergebnis der Untersuchungen, selbst bis in die neueste Zeit, in den Lehrbüchern keine Notiz genommen, da die These, das salpetersaure Ammoniak existiere nicht nur in drei, sondern mindestens in sieben Aggregatzuständen, so wenig zu den bisherigen Vorstellungen über das Wesen der Aggregatzustände, insbesondere zu der von Clausius ausgebildeten kinetischen Gastheorie, der Theorie des kritischen Punktes usw. paßte, daß man sie unmöglich in das althergebrachte System der Physik einfügen konnte.

Selbst in den aller neusten Lehrbüchern[1] findet sich noch keine Mitteilung über meine mikroskopischen Untersuchungen, weil augenscheinlich die Verfasser solche für unerheblich halten, da sie nicht aus eigener Erfahrung ein Urteil darüber gewonnen haben, was die Methode zu leisten vermag. Dies ist umsomehr zu bedauern als hierdurch die reiche Gelegenheit, die sich in zahlreichen Instituten mit großen Präparatensammlungen durch Zusammenwirken vieler Kräfte bieten würde, unsere Kenntnisse über die Molekulareigenschaften der Körper in kürzester Frist um ein Bedeutendes voranzubringen, ganz unausgenutzt bleibt[2].

Es liegt darin auch eine Art Verdächtigung der Methode, als wäre dieselbe unzuverlässig, während doch schon allein die nachträgliche Bestätigung der anfänglich für ganz unmöglich gehaltenen Erscheinungen bei salpetersaurem Ammoniak nach verschiedenen makroskopischen Methoden erkennen läßt, daß dies durchaus nicht der Fall ist, und jeder, der sich ernstlich angelegen sein läßt, die Methode zu gebrauchen, bald zur Erkenntnis kommen wird, daß die Beobachtung der Kristallform, der optischen Eigenschaften usw. viel zuverlässigeren Aufschluß über die sich tatsächlich abspielenden Vorgänge gibt, als lediglich die Beobachtung der Änderungen imstande eines Thermometers oder Dilatometers[3]. Nachdem einmal mittels des Mikroskops qualitativ festgestellt ist, was vor sich geht, sind allerdings die letzteren Methoden unerläßlich, falls man die Umwandlungstemperaturen, Volumenänderungen, Umwandlungsdrucke, Umwandlungswärmen usw. genauer festzustellen wünscht, was für die Zwecke, welche ich selbst verfolgte, durchaus überflüssig war, und Mittel erfordert hätte, die mir nicht zur Verfügung standen.

Die Untersuchungen ergaben, wie schon angedeutet, daß man unterscheiden muß zwischen reversiblen Umwandlungen, welche ich »enantiotrope« genannt habe, und irreversiblen oder »monotropen«. Außerdem bleiben noch andere Fälle übrig, in welchen Umwandlung im festen Zustand ohne Vermittlung eines Lösungsmittels überhaupt nicht möglich ist, und die man wahrscheinlich als Fälle chemischer Isomerie zu deuten hat[4].

[1] In Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. 1903, wird unter der Aufschrift Polymorphie kurzer Hand bemerkt:

»Der Punkt, in welchem die beiden (polymorphen) Modifikationen koexistent sind, heißt Umwandlungstemperatur.« Nicht einmal davon ist Notiz genommen, daß es eine Umwandlungstemperatur nur bei enantiotropen Modifikationen gibt, und während im übrigen die wichtigste Literatur sorgfältig zusammengestellt ist, findet sich hier nur die Anmerkung: »Vgl. hierzu besonders die Literaturzusammenstellung und die Versuche von W. Schwarz, Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper, Preisschrift der phil. Fakultät Göttingen«. Auf S. 618 wird unter der Aufschrift »Kondensierte Systeme« gesagt: »Die Temperatur, bei welcher alle Phasen des kondensierten Systems nebeneinander existieren können, bezeichnen wir als Umwandlungstemperatur«. Auf der folgenden Seite unter: »Allotrope Umwandlung« wird angegeben, daß ich verschiedene Beispiele zu der von van 'tHoff gegebenen Theorie in meiner Molekularphysik zusammengestellt hätte.

Diese Theorie ist aber lediglich der mathematische Ausdruck der bereits von mir aufgestellten Behauptung, die Umwandlungstemperatur ändere sich mit dem Druck, wie z. B. der Schmelzpunkt, d. h. entsprechend Thomsons Formel. Sie wurde zuerst im Jahre 1884 in den »Etudes de dynamique chimique« veröffentlicht, meine Untersuchungen waren aber ziemlich genau 10 Jahre früher ausgeführt! Am 25. Mai 1882 schrieb mir Herr J. H. van 'tHoff:

»In der Zeitschr. f. Kryst. Bd. I finde ich den Auszug Ihrer interessanten Doktordissertation, die ich vergeblich versuchte von der Buchhandlung zu beziehen. Vielleicht würden Sie gütigst ein Exemplar mir zusenden können oder anweisen, wie dasselbe zu erhalten. Besonders interessiert mich die gegenseitige Umwandlung der Schwefelmodifikationen, da ich beim Einhalten Ihres Verfahrens den Übergangspunkt nicht genau anzugeben vermag, da in dessen Nähe bis zu 5° unter- und oberhalb die Umwandlung äußerst langsam von Statten geht....«

In dem zitierten Buche van 'tHoffs ist übrigens ausdrücklich auf meine Arbeit bezug genommen (S. 140).

»Was die Bezeichnung »Umwandlungstemperatur« anbelangt, die, wie oben angegeben, von Frankenheim herrührt, während van 'tHoff anfänglich das Wort »Übergangstemperatur« gebraucht hatte, so schrieb mir darüber Herr van 'tHoff am 1. Juli 1886 folgendes: »Hierdurch möchte ich Ihren Rath erbitten bezüglich Wahl eines passenden Namens für eine Erscheinung, deren Mittheilung ich im Begriff bin, der chemischen Gesellschaft in Berlin zu machen. Ich habe nämlich jetzt mehrere Fälle eingehend studieren können, wo einer bestimmten Temperatur die Richtung, worin sie vor sich geht, abändert. Es sind also Fälle, die den von Ihnen beschriebenen Umwandlungen vollkommen analog sind, nur daß es dabei tiefgehende chemische Zersetzungen gibt.... Im Holländischen könnte man diese Temperatur als »Overgangspunt« bezeichnen, im Französischen als »Point de transition«. Für passende Wahl eines deutschen Wortes sind Sie der angezeigte Mann, und in Ihren Arbeiten haben Sie vielleicht schon eine bestimmte Benennung gewählt. Gern möchte ich wissen, was Ihnen am geeignetsten erscheint. »Kritische Temperatur« ist offenbar unrichtig, da es sich auf physikalischem Gebiet auf ganz andere Erscheinungen bezieht. »Umwandlungstemperatur« wäre vielleicht gut; was ist Ihre Meinung?«

[2] Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2803, 1903 sagt: »Wenn die beiden »physikalisch isomeren« Benzophenone sich wirklich, wie es den Anschein hat, als Motoisomere herausstellen, so würde die gesamte Benzolchemie am besten nach Methoden und an der Hand von Erfahrungen, welche O. Lehmann bereits vor Jahren bei einer großen Zahl von Benzolderivaten sorgfältig gesammelt hat, schematisch nach solchen Isomeren durchsucht werden müssen.«

[3] Vgl. das Zitat aus Schaum, S. 28.

[4] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 97, 1877 (im Juni 1876 als Doktordissertation der Straßburger philos. Fakultät vorgelegt; als Ergebnis mikroskopischer Untersuchungen, welche im Winter 1872/73 begonnen worden waren).

Ein zur Demonstration und Beobachtung besonders geeignetes Beispiel für monotrope Umwandlung ist das Quecksilberorthoditolyl. Fig. 448 zeigt die aus der überkühlten Schmelze entstandene sphärolithische Kristallisation der labilen Modifikation, in welcher sich da und dort Kristalle der stabilen gebildet haben, die nach und nach die labile aufzehren[1].

Vom Standpunkt der Theorie erscheint es natürlich unbequem, daß nicht für alle polymorphen Körper eine Umwandlungstemperatur existiert, bei welcher Umwandlung im festen Zustand möglich ist, indes beweist wohl schon der Umstand, daß die weitaus überwiegende Zahl der tatsächlich zu beobachtenden Umwandlungsvorgänge irreversibel ist, daß hier grundsätzliche Verschiedenheiten vorhanden sind, wenn auch deren Natur und thermodynamische Bedeutung zunächst noch nicht aufgeklärt sind. Versuche, die Unterschiede zwischen enantiotropen und monotropen Modifikationen als belanglos, gewißermaßen nicht vorhanden zu betrachten, wie sie von verschiedenen Seiten gemacht wurden[2], scheinen mir deshalb nicht gerechtfertigt[3].

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen können natürlich die meisten physikalischen Eigenschaften herangezogen werden, insbesondere aber die Wärmetönung (Fig. 449)[4].

Besonders auffällig ist die Änderung der Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur, indem bei dieser die Löslichkeiten (Dampftensionen) der beiden Modifikationen gleich sind, während dagegen darüber oder darunter die eine, bezw. andere leichter löslich ist. Infolgedessen beobachtet man sog. »Aufzehrungserscheinungen«, wie sie schon oben (S. 158) beschrieben wurden. Bei sehr genauen Bestimmungen muß auch auf den Druck Rücksicht genommen werden, wenn derselbe auch unter gewöhnlichen Umständen vernachlässigt werden kann[5].

Experimentell konstatiert wurde der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur zuerst von Th. Reicher[6] bei Schwefel und von Mallard und Le Chatelier, bei Jodsilber[7], welches unter einem Druck von etwa 2475 kg pro qcm aus der gewöhnlich hexagonal kristallisierenden Modifikation in die regulär kristallisierende übergeht und beim Nachlassen sich wieder rückwärts in die hexagonale umwandelt.

Von besonderem Interesse sind die Versuche Tammanns[8] bei Ammoniumnitrat und Eis, bei welch letzterem auf diesem Wege sogar neue enantiotrope Modifikationen aufgefunden wurden. Für Ammoniumnitrat fand er, daß bei Drucken über 1000 Atm. die zwischen 32° und 85° beständige Modifikation nicht mehr existieren kann, da, wie nach den Volumenänderungen zu erwarten, die Umwandlungstemperatur derselben in die der höheren Temperatur entsprechende Modifikation mit wachsendem Druck sinkt, während die Umwandlungstemperatur in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation steigt[9].

---

1 Näheres über diese und die vorigen Figuren in O. Lehmann, Molekularphysik, I, 194 bezw. 157, 1888; van 'tHoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 139, nennt die Umwandlungen »allotrope«, was mir mit der Bedeutung des Wortes Allotropie unvereinbar scheint. Dieselbe zu ändern, dürfte, nachdem sich einmal das Wort eingebürgert hat, unmöglich sein, wenn nicht zahllose Verwirrungen entstehen sollen; nichtsdestoweniger habe ich den Vorschlag unterstützt (Molekularphysik II, 399).

2 Siehe Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 428, 1899.

3 Wohl kann man durch Erhöhung des Druckes oder Zusatz einer fremden Substanz eine reversible Umwandlung irreversibel machen und so (scheinbar) künstlich eine enantiotrope Modifikation in eine monotrope überführen, indes befindet sich diese eben dann nicht mehr im normalen Zustande. Größeres Gewicht würden solche Versuche haben, wenn es gelänge, eine monotrope in eine enantiotrope Modifikation umzuwandeln.

4 Die Figur ist meiner Abhandlung vom Jahre 1877 entnommen. Kurven dieser Art wurden zuerst von Mitscherlich, Pogg. Ann. 6, 191, 1826, 12, 176, 1829 und 88, 328, 1853) bei anderen Substanzen aufgenommen. Nach Schwarz hätte zuerst Hittorf solche Kurven aufgenommen bei seiner Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens von Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer; dieser verband indes damit eine ganz andere Vorstellung, indem er die Wärmeentwicklung beim »Erweichen« für eine Folge der Entglasung hielt, ähnlich wie diejenige, welche Regnault (Ann. chim. phys. (1) 3, 206, 1841) bei amorphem Schwefel beobachtet hatte.

Ähnliche Kurven wurden erhalten bei einer zweiten Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur, der dilatometrischen, mittels welcher van 'tHoff oder Reicher zuerst die Umwandlungstemperatur des Schwefels genau bestimmt hatten. Siehe ferner R. v. Sahmen u. G. Tammann, Ann. d. Phys. 10, 879, 1903.

Eine dritte Methode der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen durch Beobachtungen der Änderungen der optischen Eigenschaften, welche nach Schwarz von Mallard entdeckt worden sein soll, rührt im Prinzip von Mitscherlich her und ist die (lange vor Mallard) von mir gewöhnlich angewandte.

Eine vierte Methode, welche sich auf Änderung der Löslichkeit gründet (vgl. Molekularphysik I, 615 ff.), ist im Prinzip ebenfalls von Mitscherlich (Pogg. Ann. 88, 328, 1853) benutzt worden.

5 O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 113 u. 119, 1877.

6 Th. Reicher, Acad. proefschrift, Amsterdam 1883; Beibl. 8, 416, 1884.

7 Mallard u. Le Chatelier, Compt. rend. 99, 157, 1884.

8 G. Tammann, Wied. Ann. 68, 641, 1899 und Ann. d. Phys. 7, 223, 1902.

9 Wahrscheinlich spielen derartige Umwandlungen auch eine Rolle bei Springs Versuchen über das Zusammenschweißen von Wismutpulver, da die komprimierten Massen eine grobkristallinische Struktur zeigen, die man sich nur erklären kann durch vorübergehende Umwandlung in eine andere Modifikation unter Einfluß des Druckes.

Im Laufe der Zeit sind eine Menge von Umwandlungstemperaturen genau festgestellt worden, so daß über deren Existenz heute kein Zweifel mehr bestehen kann.

Wie bereits hervorgehoben (S. 154), gibt aber die Existenz dieser Umwandlungstemperaturen einen Hinweis darauf, wie man sich das Wesen des Umwandlungsprozesses vorstellen kann. Ganz ähnliche Erscheinungen (Umwandlung im festen Zustande) zeigen sich nämlich bei den sog. Molekülverbindungen (wasserhaltigen Salzen und Doppelsalzen), welche nach den Molekulargewichtsbestimmungen und ihrem sonstigen chemischen Verhalten nicht als chemische Verbindungen aufgefaßt werden können, nicht dagegen bei wirklichen chemischen Verbindungen, obschon scheinbar auch hier zuweilen eine Umlagerung im festen Zustande zu beobachten ist.

In einem Fall hatte ich Gelegenheit, eine solche angeblich im festen Zustand sich vollziehende chemische Umwandlung näher zu untersuchen, nämlich beim Übergang von Pseudochlorkarbostyril in Parachlorkarbostyril[1]. Nach den Beobachtungen von Einhorn (1886) gehen die farblosen Kriställchen der ersten Verbindung nach und nach von selbst ohne Anwesenheit einer Flüssigkeit in die zweite damit chemisch isomere Verbindung über.

Bei mikroskopischer Untersuchung stellte sich heraus, daß die Trübung stets bei Flüssigkeitseinschlüssen ihren Anfang nimmt und von hier aus sich allmählich über die ganze Kristallmasse ausbreitet, diese in ein Aggregat äußerst feiner Kriställchen umwandelnd.

Hieraus zog ich den Schluß, daß die Umwandlung nicht im festen Zustande stattfinden könne, sondern nur unter Einfluß des Lösungsmittels. Zur Entscheidung der Frage wurde eine kleine Probe der Substanz auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt und nach dem Wiedererstarren einige Tage sich selbst überlassen. Was ich erwartet hatte, war indes nicht eingetreten, das Präparat war unter diesen Umständen selbst als äußere Feuchtigkeit durch Lackieren der Deckglasränder ausgeschlossen war, keineswegs unverändert geblieben, zeigte vielmehr dieselbe gelbliche Trübung, wie frei an der Luft umgewandelte Kristalle. Immerhin war auch in diesem Falle an der eigentümlichen Art des Fortschreitens der Umwandlung, welche immer von Spalten und Grenzschichten ausging, zu erkennen, daß es sich nicht um eine Umwandlung im festen Zustande, wie sie früher bei den physikalisch isomeren Modifikationen besprochen wurde, handeln könne, daß vielmehr auch in dem geschmolzenen Präparate noch Feuchtigkeit enthalten sein müsse. Da nun durch stärkeres Erhitzen des Schmelzflusses die Feuchtigkeit nicht auszutreiben war, insofern dann der Schmelzfluß direkt infolge der Temperaturerhöhung in die isomere Substanz überging, so stellte ich mir trockene Substanz dadurch her, daß ich eine kleine Quantität auf dem Objektträger sehr fein zerrieb, über der Flamme trocknete, nochmals zerrieb, wieder trocknete usw., bis anzunehmen war, daß auch die letzte Spur von Feuchtigkeit sich verflüchtigt hatte. Nun erst wurde die Substanz geschmolzen und in früherer Weise weiter untersucht und diesmal in der Tat mit dem erwarteten Erfolge. Die so hergestellten Präparate zeigten selbst nach Monaten nicht die geringste Veränderung.

Schließlich wurde noch die Gegenprobe gemacht. Bei einem dieser Präparate wurde das Deckglas am Rande etwas gelüftet und eine Spur Wasser darunter gebracht. In der Tat zeigten sich bald da und dort kleine Kristallbüschelchen der isomeren Substanz, die nun sehr rasch, schon im Verlaufe einer halben Stunde, die ganze vorhandene Kristallmasse der ursprünglichen Substanz aufzehrten.

Offenbar entsteht durch Lösung des Pseudochlorkarbostyrils in Wasser durch allmähliche Umwandlung der Lösung eine übersättigte Lösung des Isomeren, welche infolge ihres Übersättigungszustandes nach und nach Kristalle ausscheidet. Dadurch, daß diese zur Ausscheidung gelangen, verschwindet zwar einerseits die Übersättigung bezüglich des Isomeren, andererseits wird die Lösung wieder untersättigt in bezug auf die ursprüngliche Substanz, von dieser muß sich also abermals eine kleine Quantität lösen usw., es wird niemals Gleichgewicht eintreten können, solange noch eine Spur der ursprünglichen Substanz übrig ist, selbst wenn jene die Umwandlung vermittelnde Feuchtigkeitsschicht relativ ungemein dünn, vielleicht gar nicht wahrnehmbar wäre.

Der Versuch lehrt, daß man mit Behauptungen, eine Umwandlung finde im festen Zustand statt, sehr vorsichtig sein muß. Dies ist namentlich zu berücksichtigen hinsichtlich der Äußerungen von Wegscheider[2], welcher sagt: »Ich glaube nicht, daß die Umwandlungsfähigkeit im festen Zustand bei Ausschluß jeder Spur von Lösungsmitteln eine charakteristische Eigenschaft der polymorphen Formen ist. In der Literatur findet sich eine nicht unerhebliche Anzahl von Angaben über Umlagerungen von unzweifelhaften Isomeren ineinander im festen Zustande. Es ist schwer anzunehmen, daß da immer etwas Lösungsmittel im Spiel gewesen ist.

Das α-Acetyldibenzoylmethan z. B. lagert sich nach Claisen auch in reinem Zustand in die β-Form um. Bei dem bereits erwähnten labilen Oxim der β-Benzoylpropionsäure wird ausdrücklich angegeben, daß die Umwandlung auch im Exsikkator erfolgt, wenn auch etwas langsamer als an der Luft. Beim p-Bromphenylnitromethan

[1] O. Lehmann, Molekularphysik I, 601. 1888.

[2] Wegscheider, Wien. Ber. 110, 917, 1901.

scheint die Umlagerung an der Luft und im Exsikkator sogar gleich schnell zu erfolgen. In diesem Falle liegt wahrscheinlich nicht nur Strukturverschiedenheit, sondern außerdem Polymerie vor. Ich glaube daher, daß die Umwandlung im festen Zustande bei Ausschluß von Lösungsmitteln auch bei Isomeren vorkommt. Der Umstand, daß Schaum in einem Falle (beim m-Nitro-p-acettoluid) nachgewiesen hat, daß die Umlagerung der beiden Formen nicht im trockenen Zustand, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol eintritt, scheint mir kein genügender Beweis dafür, daß bei isomeren Stoffen Umlagerung im trockenen Zustande nie eintreten kann.«

Meiner Ansicht nach könnten diese Einwendungen Wegscheiders nach den oben mitgeteilten Versuchsresultaten bei Pseudochlorkarbostyril, welche derselbe gar nicht erwähnt, erst in Betracht kommen, wenn durch Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln wie in diesem Falle nachgewiesen wäre, daß Feuchtigkeit, Reste von Mutterlauge usw. tatsächlich bei der Umwandlung keine Rolle spielen.

Ähnlich spricht sich übrigens auch Knoevenagel[1] aus: »Ein lehrreiches Beispiel hierfür geben die beiden isomeren Oxime der β-Benzoylpropionsäure von Dollfus[2] ab, von denen die labile Form sich im festen Zustande rasch in die stabile umlagert. Man würde die beiden Formen sicher für polymorph halten, wenn nicht schon in anderen analogen Reihen beständige, isomere Oxime beobachtet wären, die ohne Zweifel chemisch verschieden sind. In diesem Fall aber geht ihre chemische Isomerie schließlich mit Sicherheit aus der Beobachtung von Hantzsch und Miolati[3] hervor, welche durch Leitfähigkeitsbestimmungen die Verschiedenheiten der Lösungen nachweisen konnten.

Ein weiteres Beispiel liefern die beiden isomeren Phenylhydrazone des Protocatechualdehyds von Wegscheider[4], von denen das niedrig schmelzende Isomere bereits beim Stehenlassen mit kaltem Wasser langsam, und sofort beim Umkristallisieren aus heißem Wasser sich in das höherschmelzende verwandelt. Wegscheider faßt diese beiden Formen des Protocatechualdehydphenylhydrazons nicht als polymorph auf, obwohl mit einer solchen Annahme, wie er selbst sagt, alle Beobachtungen verträglich sind, sondern hält sie für stereoisomer, weil in anderen analogen Fällen das Vorliegen von Isomerie nachgewiesen ist.

Nach Wegscheider gibt es danach keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie, und darin stimme ich ihm vollständig zu.«

Nach Quinckes Schaumtheorie des Kristallzustandes (siehe S. 119) wären solche Umwandlungen im festen Zustand überhaupt unmöglich, da die Kristallwinkel durch die Oberflächenspannung der Schaumzellen bedingt sind, eine Änderung derselben somit eine Änderung der gemengten Flüssigkeiten voraussetzt. Insofern aber von diesem Standpunkt enantiotrope und monotrope Umwandlungen durchaus unerklärbar sind, kann wohl die Schaumtheorie als unhaltbar betrachtet werden.

Daß bei wasserhaltigen Salzen die Umwandlung im festen Zustande eintreten kann, ist mit Sicherheit daraus zu schließen, daß sie selbst dann noch eintritt, wenn ein Teil des Wassers verdunstet, somit ein Teil der Substanz im wasserfreien oder wasserärmeren Zustande vorhanden sein muß, und sicher kein überschüssiges Wasser mehr anwesend ist.

Wie hat man sich nun aber die Konstitution eines wasserhaltigen Kristalls zu denken? Sohncke[5] schreibt hierüber:

»Wenn z. B. ein Salz im Moment des Kristallisierens sogenanntes Kristallwasser an sich reißt, dasselbe aber nur so lange festzuhalten vermag, als der kristallisierte Zustand besteht, so existiert hier das chemische Molekül: »Salz-Kristallwasser« wohl nur in der Idee; denn man kann ein solches Molekül nirgends nachweisen. Um ein leicht übersehbares Beispiel zu wählen, dessen Realisierbarkeit aber ganz unerörtert bleiben mag, denken wir das zentrierte Sechseckszellensystem in der Art konstituiert, daß jeder Eckpunkt aus dem dreifachen Wasserdampfmolekül besteht ($= 3\,H_2O$), jedes Zentrum aus dem wasserfreien Salzmolekül R. Die chemische Formel wäre jetzt $R + 6\,H_2O$, und doch würde ein Molekül von dieser Konstitution nicht wirklich existieren, vielmehr wären nur Bausteine von zweierlei Art, nämlich R und $3\,H_2O$, in dem kristallisierten Salz vorhanden. In analoger Weise sind vielleicht die Strukturformen der meisten mit Kristallwasser kristallisierenden Salze aus mehreren ineinander stehenden Teilsystemen gebildet, ohne daß dabei die Wassermoleküle mit den reinen Salzmolekülen zu engeren Gruppen oder wirklichen neuen Molekeln zusammentreten.

Durch diese Auffassung wird es nun leicht verständlich, daß bei vielen Salzen (Soda, Glaubersalz u. a.) durch geringe Temperatursteigerung das Kristallwasser sich in Lösungswasser verwandelt, in welchem dann Teilchen des

[1] Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2810, 1903.
[2] Dollfuß, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1932, 1892.
[3] Hantzsch und Miolati, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 24, 1892.
[4] Wegscheider, Wiener Monatshefte, 14, 386, 1893.
[5] Sohncke, Zeitschr. f. Kryst. 14, 443, 1888.

wasserärmeren oder wasserfreien Salzes gelöst sind. Denn durch Temperaturerhöhung, d. h. durch Steigerung der Molekularbewegung muß der Kristall in die ihn zusammensetzenden Moleküle zerfallen. Diese sind nun teils Wassermoleküle, teils wasserfreie (oder wasserarme) Salzmoleküle, und alle sind unregelmäßig durcheinander bewegt. Dies ist aber gerade der Zustand, den man nach Herrn Clausius bei einer Flüssigkeit voraussetzen muß, die ein Salz gelöst enthält.«

Tutton[1] bestreitet die chemische Bindung der Kristallwassermoleküle deshalb, weil die molekulare Refraktion für den gelösten Zustand identisch ist mit dem Mittel der drei Werte der molekularen Refraktion der Kristalle. Hiergegen kann man darauf hinweisen, daß der Zusammenhang zwischen optischen Konstanten und chemischer Zusammensetzung noch nicht genügend klar erkannt ist, um daraus tiefer gehende Schlüsse ziehen zu können. So könnte man z. B. genau das Gegenteil erschließen daraus, daß wasserfreier Kupfervitriol weiß, wasserhaltiger dagegen blau, wasserreiches Kobaltchlorür rosafarben, wasserärmeres dunkelviolett ist usw.

Ostwald[2] wird durch diese Farbenunterschiede veranlaßt, die Struktur wasserhaltiger Kristalle als noch komplizierter aufzufassen. Er äußert sich:

»Die Veränderung, welche der Übergang in den Ionenzustand mit sich bringt, scheint zum Teil in den wasserhaltigen fortzubestehen, wie einerseits aus dem Verschwinden der Wärmeentwicklung, andererseits aus dem Umstande hervorgeht, daß innige Eigenschaften der Ionen, insbesondere ihre Farbe, an den wasserhaltigen Kristallen erhalten bleiben. Denn die wasserhaltigen Kristalle haben regelmäßig die Farben ihrer wässerigen Lösungen, während dies bei wasserfreien nicht immer der Fall ist, wie z. B. die lebhaft gefärbten Salze der Platinocyanwasserstoffsäure farblose Lösungen bilden[3].

Daß derartige kristallwasserhaltige Salze nicht leiten, trotzdem sie Ionen oder etwas den Ionen Ähnliches enthalten, ist auf die durch den kristallinischen Aufbau bedingte Unbeweglichkeit ihrer Teilchen[4] zurückzuführen«.

Nach Tutton[5] ist überhaupt »die Annahme der Bildung molekularer chemischer Verbindungen ganz überflüssig und steht mit den Tatsachen nicht Übereinstimmung«.

Auch die sogenannten Doppelsalze sind lediglich als ineinandergestellte Raumgitter der beiden einfachen Salze zu erklären. Er schließt dies namentlich daraus, daß die Alkalisulfate in den Doppelsulfaten praktisch dasselbe Volumen ausfüllen, wie die einfachen Salze selbst, während sonst chemische Verbindungen (sogar Umwandlungen in dimorphe Modifikationen) stets von Volumenänderungen begleitet sind (S. 283).

Aber, kann man fragen, wo ist nach dieser (Sohnckeschen Theorie) der Kristallwasserverbindungen die Grenze gegen Mischkristalle?

Mallard[6] sagt:

»La distinction entre les mélanges isomorphes et les combinaisons chimiques n'est pas plus absolue, que toutes les autres distinctions de même nature. . . . Il me parait bien vraisemblable qu'entre les mélanges isomorphes et les combinaisons chimiques il y a des nuances de passage«.

Retgers[7] dagegen kommt zu genau entgegengesetztem Ergebnis:

»Isomorphe Mischung und chemische Bindung schließen sich gegenseitig aus. Solange nur Mischkristalle isomorpher Substanzen bekannt waren, mochte mit solchen Erklärungen die Frage erledigt sein. Nachdem aber heute, wie oben gezeigt, durch die mikroskopischen Untersuchungen Hunderte von Fällen nicht isomorpher Mischungen aufgedeckt sind, dürfte nur der eine Ausgang möglich erscheinen, daß die Sohnckesche Annahme nicht zutrifft.«

Nernst[8] betrachtet das Doppelsalz als einen singulären Punkt in der Lücke, welche die Mischungsreihe aufweist, ähnlich wie beispielsweise Amylen und Wasser sich fast gar nicht lösen, aber in molekularem Verhältnis gemischt Amylalkohol geben. In der Tat zeigt sich z. B. bei Mischungen von Salmiak und Eisenchlorid Fig. 409 S. 156 mit zunehmendem Gehalt an letzterem zunächst immer intensivere Färbung der Mischkristalle, bis schließlich diese völlig verschwinden, und ganz andere Kristalle (in der Figur links unten), die des Doppelsalzes, auftreten. Bei noch mehr vergrößertem Zusatz von Eisenchlorid erhält man Kristalle des letzteren Salzes.

[1] Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 27, 278, 1896.

[2] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II, (1), 800, 1893.

[3] Da z. B. Rubinglas rot erscheint, obschon es lediglich eine Suspension feiner Goldpartikelchen in farblosem Glase ist, darf obige Äußerung Ostwalds natürlich nicht so verstanden werden, daß die Farbe der Ionen die Farbe des Stoffes sei.

[4] Daneben wird aber von Ostwald die Bildung fester Lösungen, d. h. Diffusion im festen Zustand, als selbstverständlich angenommen.

[5] Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 27, 278, 1896.

[6] Mallard, Bull. soc. min. 4, 100, 1881.

[7] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 529, 1894 und 16, 577, 1895.

[8] Nernst, Theoretische Chemie 4. Aufl. 1903, S. 121.

Bei der Verschiedenheit der Komponenten des Doppelsalzes erscheint es begreiflich, daß Gleichgewicht des Molekularaggregates nur in einem bestimmten Mischungsverhältnis stattfinden kann, wenn auch nicht recht einzusehen ist, weshalb dieses Mischungsverhältnis gerade das den stöchiometrischen Proportionen entsprechende sein soll. Weshalb aber zeigt sich eine so außerordentlich große Abweichung in den Eigenschaften zwischen den Mischkristallen und dem Doppelsalz?

Die Eigenschaften der Mischkristalle sind, wenn auch nicht, genau das Mittel der Eigenschaften ihrer Komponenten, bei wasserhaltigen Salzen, Doppelsalzen usw. ist dies aber auch nicht annähernd der Fall, sie müssen somit notwendig eine andere Konstitution haben.

Die außerordentliche Ähnlichkeit in den Umwandlungserscheinungen der polymorphen Modifikationen und der Kristallwasserverbindungen ist ein weiterer Beweis für diese Annahme. Es ist selbstverständlich, daß jene Modifikationen nicht als Mischkristalle aufgefaßt werden können, da alle Moleküle gleich beschaffen sind.

2. Mehrfache Sättigungspunkte.

Besonders auffällig ist auch die Übereinstimmung der polymorphen Modifikationen mit den kristallwasserhaltigen Verbindungen hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse.

Scheinbar könnte ja der Grund dieser Löslichkeitsverschiedenheiten in verschiedener Raumgitterstruktur gesucht werden. Nachdem sich aber ergeben hat, daß plastische Deformation eines Kristalls dessen Löslichkeit in keiner Weise beeinflußt, obschon doch das Raumgitter deformiert wird, nachdem sich weiter ergeben hat, daß fließende und flüssige Kristalle die kompliziertesten Deformationen erleiden können, ohne daß ihre Löslichkeit die geringste Änderung erleidet, scheint keine andere Deutung möglich zu sein als die, daß nicht nur die Raumgitter, sondern auch die Moleküle selbst verschieden sind.

Die Analogie der Aufzehrungserscheinungen, welche durch die Löslichkeitsdifferenzen bedingt sind, mit solchen, welche man bei unzweifelhaften chemischen Umsetzungen wahrnimmt, ist eine vollständige.

Bringt man z. B. zu Kristallen von salpetersaurem Silber konzentrierte Schwefelsäure, so entstehen bald an einzelnen Punkten Kristalle dieses Salzes, rings um welche sich Höhlungen in dem Kristall von salpetersaurem Silber bilden (Fig. 450).


Fig. 450.

Der Vorgang ist leicht zu deuten. Das Silbernitrat löst sich in der Schwefelsäure auf, setzt sich in der Lösung in Silbersulfat um, und die neugebildeten Silbersulfatmoleküle gelangen zur Ausscheidung.

Weshalb nicht ganz ähnliche Umbildungsprozesse in der Lösung (im Hof der wachsenden Kristalle) auch bei den ganz analog verlaufenden Aufzehrungserscheinungen bei wasserhaltigen Salzen anzunehmen sein sollen, erscheint kaum begreiflich und muß wohl als sicher zutreffend gelten, nachdem, wie gezeigt, die herrschende (Sohnckesche) Auffassung der Konstitution wasserhaltiger Kristalle auf Schwierigkeiten stößt, die sich nicht beheben lassen.

Einige Beispiele solcher Aufzehrungserscheinungen sind:

α-naphtylaminsulfosaures Natrium. Aus der überkühlten Lösung in Wasser bilden sich große Kristallblätter, welche nur bei Anwendung gekreuzter Nikols deutlich hervortreten. Bald sieht man dann da und dort Kristalle der gewöhnlichen wasserreicheren Modifikation (Taf. XXXIX Fig. 1) auftreten, welche, einen Hof um sich bildend, die labilen blätterartigen Kristalle in kurzer Zeit aufzehren. Wegen den exakten Formen dieser stabilen Kristalle, der schönen Polarisationsfarben, welche sie zeigen, der Leichtigkeit, mit welcher die Erscheinung in ihrem Verlauf beobachtet werden kann, empfiehlt sich dieses Präparat besonders als Demonstrationsobjekt.

Wird ein Kristall der stabilen Modifikation in gesättigter Lösung rasch möglichst hoch erhitzt, so zerfällt er in feine tafelförmige Kriställchen einer wasserärmeren oder wasserfreien Modifikation, welche in der Regel zu sphärolithischen Büscheln verzweigt auftreten. Sie zehren die ursprüngliche Substanz bei fortgesetztem Erwärmen rasch auf und wachsen trotz steigender Temperatur selbst dann noch weiter, wenn die ursprüngliche Substanz verschwunden ist, so daß man auf einen in der Lösung sich noch weiter abspielenden Dissoziationsprozeß schließen muß, welcher lebhaft erinnert an die Verminderung der Löslichkeit mit steigender Temperatur beim wasserfreien schwefelsauren Natrium.

Eisenchlorür. — Aus heißer Lösung entstehen die gewöhnlichen monosymmetrischen tafelförmigen Kristalle. Läßt man solche Kristalle auf einem Objektträger möglichst groß auswachsen, was längere Zeit in Anspruch nimmt, und erhitzt dann sehr rasch durch Untersetzen der kleinen Flamme, so sieht man, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, plötzlich an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit ein Zerfallen der Kristalltafel in kleinere Kriställchen des wasserärmeren, gleichfalls monosymmetrischen Salzes eintreten (Fig. 451). Beim Abkühlen bildet sich die wasserreiche Substanz aufs neue, während die wasserärmeren Kriställchen verschwinden, d. h. aufgezehrt werden. (O. Lehmann 1877.)

Manganchlorür. — Aus der nur wenig erwärmten Lösung dieses Salzes bilden sich große monosymmetrische Tafeln, welche beim Erhitzen ähnlich wie die des Eisenchlorürs in nadelförmige Kriställchen einer wasserärmeren Verbindung zerfallen. (O. Lehmann 1883.)

Nickelchlorür. — Dieses Salz bildet mit Wasser drei Molekülverbindungen in verschiedenen Verhältnissen. Die wasserärmste erscheint bei der Kristallisation aus heißer Lösung auf dem Objektträger in Form sehr feiner monosymmetrischer Nädelchen, diejenige mit mittlerem Wassergehalt in Form fast regulär sechseckig umgrenzter Tafeln, die aber ebenfalls dem monosymmetrischen System angehören, die wasserreichste endlich besitzt weit größeres Kristallisationsvermögen, als die beiden vorigen und erscheint in relativ sehr großen massiven Kristallen. Auch diese sind monosymmetrisch. Werden die sechsseitigen Tafeln oder die wasserreichsten Kristalle rasch erhitzt, so zerfallen sie beide in Aggregate der feinen Nädelchen und bilden sich umgekehrt beim Abkühlen der Lösung wieder aus diesen zurück. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß man eigentlich erwarten sollte, daß die großen wasserreichsten Kristalle zunächst in sechsseitige Blättchen und erst diese in die Nädelchen zerfallen würden, daß aber in Wirklichkeit die Blättchenform übersprungen wird. Beim Abkühlen bilden sich zwar die Blättchen unter Aufzehrung der Nädelchen, doch nur sehr langsam, also bei längerem Stehen der Lösung. (Lehmann 1883.)

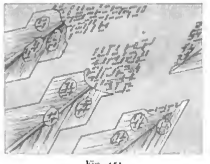


Fig. 451.

Kobaltchlorür. — Zeigt ebenso wie Nickelchlorür drei Molekülverbindungen mit Kristallwasser. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Kristalle sehen denen des Nickelchlorürs, abgesehen von der Farbe, sehr ähnlich. Beim Erhitzen zerfallen sie in ein Aggregat von Kriställchen der wasserarmen, nadelförmigen Verbindung und bilden sich daraus beim Abkühlen von neuem. Die Verbindung mit mittlerem Gehalt an Kristallwasser ist in ihrem Habitus nur wenig von der wasserreichsten verschieden und zerfällt ebenso wie diese. (O. Lehmann 1877 und 1883.)

Lithiumchlorid. — Aus heißer wässeriger Lösung von reinem Lithiumchlorid kristallisieren scharfkantige, ebenflächige, reguläre Würfel, ähnlich wie aus einer Lösung von Chlornatrium. Dieselben treten nur vereinzelt auf und wachsen sehr langsam. Mit fortschreitender Abkühlung erscheint dann eine zweite, gleichfalls regulär kristallisierende Form, welche durchaus den bekannten Salmiakskeletten gleicht, so sehr, daß man sie, nebeneinander gelegt, kaum zu unterscheiden vermag. Berühren dieselben einen der erst ausgeschiedenen Würfel, so wachsen sie rasch um ihn herum, eine dichte Hülle bildend, ohne daß eine Umwandlung eintritt. Aus wasserfreiem Alkohol kristallisieren nur diese Würfel, sie sind also wasserfreies Lithiumchlorid. Aus einer unbedeckten Schicht heißer wässeriger Lösung kristallisieren zuerst ebenfalls solche Würfel, bald aber ein dichter Filz der salmiakähnlichen Skelette. Erwärmt man dann, so zehren die Würfel die umgebende Schicht der Skelette auf, wie es in Fig. 452 dargestellt ist. Zieht die Lösung beim Erkalten Wasser an, so werden die Skelette von einer sehr unregelmäßigen, doppeltbrechenden, vermutlich wasserreicheren Substanz aufgezehrt, wie es die untere Hälfte von Fig. 452 andeutet.

Das Auftreten der doppeltbrechenden Modifikation kündigt sich an durch das Abfallen der sekundären Ästchen der Skelette, was auf Zunahme der Löslichkeit mit sinkender Temperatur hinweist, d. h. auf eine in der Lösung stattfindende Umbildung der gelösten Substanz; denn Beimischung einer fremden Substanz erniedrigt den Sättigungspunkt einer Lösung, ähnlich wie den Erstarrungspunkt eines Schmelzflusses.

Die äußere Gestalt der doppeltbrechenden Kristalle ist sehr unregelmäßig, auch wenn sie sich ganz frei in der Lösung gebildet haben. Sie bilden Skelette, die etwa dornigem Gestrüpp zu vergleichen sind, in welches einzelne Blätter eingestreut sind. Eine der regelmäßigsten Formen, welche beobachtet wurden, ist in Fig. 452 unten rechts abgebildet. Das System scheint hiernach rhombisch zu sein und die Grundform eine plattgedrückte Pyramide. (O. Lehmann 1885.)

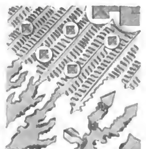


Fig. 452.

Nitrat des Nitroorthotoluidins. — Aus Wasser kristallisiert dieses Nitrat in eigentümlichen zopfartigen Aggregaten sehr dünner gelblicher Blättchen ohne bestimmte scharfkantige Umgrenzung. Während nun diese Kristalle im trockenen Zustande sehr stabil sind und sich selbst völlig unverändert sublimieren lassen, so erleiden sie, solange sie sich in der Lösung befinden, sehr leicht Zersetzung. Es scheint auch schon beim Auflösen in Wasser eine Zersetzung einzutreten, denn die Lösung ist fast ebenso gelb, wie die des reinen Toluidins, und beim raschen Abkühlen der heißen Lösung und Einleiten der Kristallisation durch Bewegen des Deckglases kristallisieren zunächst daraus nur Kristalle des reinen Toluidins, so daß sie in der Tat auch als Lösung von Toluidin bezeichnet

werden muß. Erst allmählich findet wieder Rückbildung des Nitrats statt. Sehr schön kann man die Zersetzung beobachten, wenn man eine in Lösung befindliche Kristallgruppe sehr rasch erhitzt. Es beginnt dann die Ausscheidung von Nitrotoluidinkristallen schon vor der völligen Auflösung des Nitrats, dieses scheint also in die gelben Nitrotoluidinkristalle zu zerfallen. (O. Lehmann 1883.)

Sulfat des Nitroorthotoluidins. — Beim raschen Erhitzen der Kristalle in wässeriger Lösung tritt ähnlich wie beim Nitrat sehr leicht Zerfallen in Kristalle des freien Nitroorthotoluidins ein. Bei Zusatz von Alkohol bilden sich außerdem große blätterartige Kristalle von intensiver gelber Färbung, an welche sich sehr gern die gewöhnlichen fast farblosen Kristalle des Sulfats in regelmäßiger Stellung ansetzen, so daß nach einiger Zeit die großen gelben Blätter an ihren Rändern und teilweise auch auf den Flächen mit weißen Schuppen bedeckt erscheinen. Erwärmt man, so verschwinden die leichtlöslichen gelben sehr rasch, während die farblosen noch einige Zeit bestehen bleiben. Erwärmt man schnell, so zerfallen sowohl die gelben wie auch die farblosen in Kristalle des freien Nitrotoluidins. (O. Lehmann 1883.)

Styphninsäure. — Aus der unter Kochen hergestellten Lösung in Benzol kristallisierten zweierlei Kristalle, die hexagonalen Kristalle der reinen Styphninsäure und außerdem stark gelb gefärbte lange Nadeln, welche sich allmählich vor ersteren auflösten. Beim Erwärmen entstanden da und dort in denselben braune Punkte, welche sich allmählich zu Kristallen der ersteren Art heranbildeten, während die Nadeln verschwanden. Offenbar sind letztere eine Molekülverbindung der Styphninsäure mit Benzol. (O. Lehmann 1881.)

Nach der stark gelben Farbe der Flüssigkeit und dem farblosen Hofe um die hexagonalen Kristalle ist zu vermuten, daß in Lösung nicht die Substanz der letzteren, sondern die der gelben Nadeln vorhanden ist.

Jodblei-Jodkalium. — Wird zu einem Tröpfchen konzentrierter Lösung von salpetersaurem Blei, welches auf einen Objektträger gebracht und mit einem flachen Uhrglase, die konkave Seite nach oben, bedeckt wurde, etwas konzentrierte Jodkaliumlösung hinzugebracht, so entsteht ein ringförmiger Niederschlag, welcher auf der Innenseite aus einem dichten Aggregat kleiner, intensiv gelber, hexagonaler Täfelchen von Jodblei besteht, auf der Außenseite aus Büscheln sehr feiner farbloser Nadeln des Doppelsalzes, welche bei fortschreitender Fällung die gelben Sechsecke sehr rasch aufzehren (Fig. 453). Erwärmt man eine Stelle, an welcher sich Nadeln und Sechsecke gerade im Gleichgewicht befinden, so werden die Nadeln sofort dunkel, insofern sie sich in ein dichtes, oft undurchsichtiges Aggregat von Sechsecken verwandeln. Beim Erkalten bilden sich die Nadeln auf Kosten der Blättchen von neuem. (O. Lehmann 1885.)

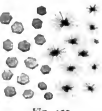


Fig. 453.

Dichlorhydrochinondicarbonsäure. — Bereits Herr Hantzsch beobachtete eine weiße und eine grüne Modifikation dieser Substanz, welche er mich näher zu untersuchen beauftragte. Das ursprüngliche Präparat bestand aus grünen Kristallen. Wurden dieselben auf dem Objektträger des Mikroskops trocken oder in Lösung erhitzt, so wurden sie farblos, wobei sich da und dort zunächst farblose Flecken bildeten, die sich rasch immer weiter ausbreiteten, bis die ganze grüne Masse aufgezehrt war. Es ergab sich schließlich, daß diese farblosen Flecken Kristalle einer wasserärmeren Verbindung waren, die sich, sämtlich in paralleler Stellung und parallel dem ursprünglichen Kristall, in demselben ausbildeten und ihn unter Entweichen von Wasser aufzehrten. Beim Abkühlen wurde der Vorgang nicht rückgängig, selbst nicht nach mehreren Wochen.

Salzsaures Chrysoidin. — Herrn N. O. Witt, dem ich das Präparat verdanke, war es gelungen, durch Niederschlagen einer Lösung mit Salz eine labile, in schönen tetragonalen Pyramiden kristallisierende Modifikation dieses prächtigen Farbstoffes zu erhalten, indes nur ein einziges Mal. Die ersten Versuche, die ich anstellte, die Bedingungen ihrer Entstehung zu ermitteln, schlugen fehl. Durch Zufall wurde ich später nochmals zu dieser Untersuchung geführt und fand nun, daß das Ziel sehr leicht zu erreichen ist, wenn man den durch Salzsäure oder Salzzusatz zur wässerigen Lösung erzeugten Niederschlag schwach (auf bestimmte Temperatur) erwärmt. Derselbe wandelt sich dann vollständig in die tetragonale Form um.

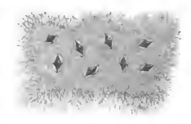


Fig. 454.

Der Niederschlag erscheint in Form zarter Häutchen, welche ähnlich wie z. B. Niederschläge von Schwefelmetallen eine körnige Struktur erkennen lassen, doch keine deutliche Unterscheidung der einzelnen Bestandteile. Erwärmt man sehr schwach, so zieht sich der Niederschlag beträchtlich zusammen, bei raschem Erhitzen schmilzt er zu kleinen Tröpfchen, die bei weiterem Erwärmen zu der gewöhnlichen nadelformigen, stabilen Modifikation erstarren. Erhitzt man nicht bis zum Schmelzen, so sieht man vereinzelt da und dort die tetragonalen Kristalle auftreten, welche rasch die umgebende Schicht des Niederschlags aufzehren, einen scharf abgegrenzten, fast farblosen Hof um sich erzeugend, welcher gegen die intensiv rotgelbe Masse sich sehr kräftig abhebt (Fig. 454).

Erhitzt man etwas weiter, so lösen sich dieselben zu Tröpfchen, und bei fortgesetztem Erhitzen kristallisieren diese zur stabilen Modifikation. Man hat hierin ein Analogon zu der Schmelzpunktdifferenz anderer Modifikationen.

Erwärmt man den erst entstehenden Niederschlag nur schwach und kühlt dann alsbald wieder ab, so sieht man ebenfalls Kristalle auftreten, aber weder die nadelförmigen stabilen, noch die tetragonalen labilen, sondern äußerst feine, haarförmige (Trichiten), welche sich unmittelbar an die häutigen Reste des Niederschlags ansetzen (Fig. 454) und sich etwa den Wimperhaaren (Cilien) vergleichen lassen, wie sie sich bei Infusorien und anderen Organismen finden. Die meisten derselben erscheinen schlangenartig gebogen und gewunden, häufig sphärolithische Aggregate bildend. Aus Lösungen, welche etwas Alkohol enthalten, können sie größer erhalten werden. Es mag dahingestellt bleiben, ob der häutige Niederschlag selbst vielleicht ebenfalls nur ein dichter Filz solcher Trichiten ist oder wirklich amorph. Man darf wohl annehmen, daß die Trichiten eine dritte labile Modifikation des Chrysoidins darstellen, welcher gegenüber die labile, tetragonal kristallisierende stabil erscheint. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß eine Molekulverbindung mit Wasser vorliegt. (O. Lehmann 1885.)

Schließlich verließ das Wasser den Hof um die Kristalle ganz und gar, so daß sie sich nun in einem Hohlraum befanden, obschon kein Wasser verdunsten konnte. Diese auf den ersten Blick sehr merkwürdige Erscheinung war offenbar bedingt durch die Kontraktion der Flüssigkeit während der Abkühlung, wobei die vorhandene Wassermenge nur noch genügte, die Poren der filzartigen Masse auszufüllen und daher infolge der Kapillarattraktion genötigt war, sich aus den freien Höfen zurückzuziehen. In der Tat füllten sich die letzteren wieder völlig aus, als das Präparat schwach erwärmt wurde. Nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen waren die beschriebenen tetragonalen Kristalle gänzlich verschwunden und die ganze Masse in die nadelförmige Modifikation umgewandelt. (O. Lehmann 1881 und 1885.)

Daß in den Höfen der Kristalle die Konzentration der außerhalb derselben befindlichen Substanz gegen den Kristall hin immer geringer wird, kann man in zahlreichen Fällen direkt durch die Färbung erkennen.

Bereits oben wurde erwähnt, daß sich um die Kristalle von Kobaltchlorürsalmiak rötliche Höfe bilden. Weil daselbst die Flüssigkeit weniger konzentriert ist, und das Rotwerden der Flüssigkeit sich durch die Bildung des wasserhaltigen Salzes erklärt, so ist zu schließen, daß dieses mit abnehmender Konzentration vorherrschend wird, wodurch dann die Lösung in bezug darauf übersättigt wird und so das Wachstum der Kristalle überhaupt erst ermöglicht. Prachtvolle Hofbildungen, welche wohl auf ähnlicher Ursache beruhen, beobachtete ich bei zwei Safraninen, welche ich auf Veranlassung von Herrn Nietzki in Basel (1886) auf Identität prüfte. Die sich ausscheidenden Kristalle waren mehr oder minder lange braune Nadeln, die Lösung selbst war tief violettrot. Um jeden Kristall bildete sich nun aber ein fast farbloser, oft sehr weit ausgedehnter Hof, der sehr scharf aus der dunkelgefärbten Bildfläche hervortrat. Ähnliches zeigte sich auch beim Kristallisieren zweier Proben von Bromanilsäure, welche ich auf Wunsch von Herrn Hantzsch in Zürich auf Identität prüfte.

Meines Erachtens ist schon ohne weiteres aus diesen Erscheinungen deutlich zu ersehen, daß die Moleküle der verschiedenen Modifikationen nicht identisch sein können.

In neuerer Zeit mehren sich übrigens die Stimmen, welche der Auffassung der molekularen Verschiedenheit enantiotroper und monotroper Modifikationen günstig sind: so sagt Groth[1]:

»Der Umstand, daß auch bei der monosymmetrischen Modifikation in die rhombische eine ganz bestimmte Wärmemenge frei wird, macht es wahrscheinlich, daß diese beiden Zustände des festen Schwefels sich ähnlich zu einander verhalten, wie die beiden Arten des gasförmigen, daß es also zweierlei Kristallmoleküle dieses Elementes gibt, welche aus einer verschieden großen Zahl von Atomen zusammengesetzt sind, und zwar die des rhombischen Schwefels vermutlich aus einer größeren Anzahl, als die der monosymmetrischen, zuerst aus dem Schmelzfluß entstehenden Kristalle.«

Und später (S. 24), nachdem er als möglich zugegeben hat, daß vielleicht doch einzelne Fälle von Polymorphie nach Mallards Theorie zu erklären seien, speziell bezüglich der Erscheinungen bei der Umwandlung von Kaliumsulfat:

»Der optisch negative Kristall dagegen, welcher bei 650° plötzlich entsteht, stellt offenbar eine von dem rhombischen Kaliumsulfat ganz verschiedene Modifikation dar, für welche die einfachste Erklärung wohl in der Annahme einer Änderung der Molekulargröße in dem eingangs erörterten Sinne gegeben sein dürfte. Die Umlagerung der rhombischen Moleküle zu einem hexagonalen Aufbau kann in diesem Falle durch Temperaturänderung nur teilweise (durch Bildung von Zwillingslamellen) erfolgen, während sich unter gewissen Bedingungen Kristalle von solcher Struktur aus Lösungen gewinnen lassen.«

[1] Groth, Festrede in der Akad. d. Wissensch. München, 1888, S. 5.

Beckenkamp überträgt die Mallardsche Theorie auf die Anordnung der einfachen Moleküle in Molekülkomplexe, er sagt[1]:

»In einer kleinen Mitteilung der phys. mediz. Ges. zu Würzburg habe ich darauf hingewiesen, daß zur Erklärung der Beobachtungen an Kristallen der höheren Systeme im Gegensatz zu der Mallardschen Theorie angenommen werden müsse, daß einfache Moleküle von geringer Symmetrie sich zu festen Gruppen vereinigen, d. h. Molekularzwillinge bilden.«

Man hat auch versucht, die Änderung der Umwandlungstemperatur bei Bildung von Mischkristallen heranzuziehen, um Aufschluß über die Molekulargröße der Modifikationen zu erhalten.

Einige Beispiele der Umwandlung von Mischkristallen zeigen die Figg. 455, 456, 457. Bei Fig. 457 befinden sich links Kristalle der rhomboedrischen Modifikation von Silbernitrat, rechts solche von Natronsalpeter. Die ersteren haben in der Mischzone gegen rechts hin in steigendem Maße Natronsalpeter aufgenommen. Beginnt nun ein Kristall (wie bei A) sich in die gewöhnliche rhombische Modifikation umzuwandeln, so vermag die Umwandlungsgrenze nur bis zu einer bestimmten Stelle, d. h. bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis vorzudringen. Es ist

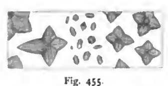


Fig. 455.



Fig. 456.

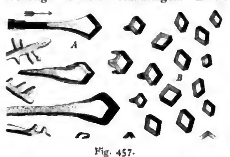


Fig. 457.

anscheinend die Umwandlungstemperatur erniedrigt, aber auch die Umwandlung, wie durch einen auftretenden Reibungswiderstand, erschwert. Fig. 456 zeigt ähnliche Verhältnisse bei Mischungen von Salmiak (links) mit Lithiumchlorid (rechts); Fig. 455 bei denselben Substanzen, wenn beiden außerdem noch Eisenchlorid beigemischt war. Auch hier sieht man links auf der Seite des Lithiums den verzerrten Würfel nur halb umgewandelt, da auf der rechten Hälfte der Salmiakgehalt zu groß war[2].

W. Müller[3] kommt durch Untersuchung der Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat bei 32° durch Zusatz von Kaliumnitrat zu dem Ergebnis: »Unter den gemachten Voraussetzungen würde sich die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° darstellen als ein Zerfall vierfacher Moleküle in dreifache.«

Gegen derartige Bestimmungen läßt sich aber dasselbe einwenden, was bezüglich der Bestimmung der Molekulargröße im allgemeinen gesagt wurde. Die Basis, auf welcher die Folgerungen beruhen, ist durchaus unzuverlässig, und wenn das Ergebnis tatsächlich richtig wäre, wenn wirklich das Molekulargewicht der einen Modifikation größer wäre als das der anderen, so wäre damit bewiesen, daß es sich um einen Fall chemischer Isomerie, nicht um Polymorphie handelt.

Der Schluß, zu welchem alle diese Betrachtungen führen, ist der, daß eine Verschiedenheit der Moleküle speziell eine Aggregation kleinerer zu größeren Molekülen möglich ist, ohne daß dies durch Änderung des auf Grund des Avogadroschen Gesetzes bestimmten Molekulargewichts zum Ausdruck kommt.

Ob man hiernach anzunehmen hat, daß das Avogadrosche Gesetz auf solche Fälle, in denen keine chemischen Unterschiede hervortreten, vielleicht infolge der Leichtigkeit, mit welcher die Moleküle zerfallen, nicht mehr anwendbar ist, oder ob irgend ein anderer Fehler der gewöhnlichen Theorie zugrunde liegt, muß dahingestellt bleiben[4].

Knoevenagel[5] äußert sich:

»Solange sich keine sichere Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie feststellen läßt, kann es für den Chemiker nur nützlich sein, dem Standpunkt Lehmanns beizupflichten, wonach kein Körper mehr als eine

[1] Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 34, 607, 1901.

[2] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 468, 1888. Über den Einfluß des Eisengehaltes auf die Modifikationsänderung des Boracits siehe F. Rinne, N. Jahrb. f. Min, II, 108, 1900. Nach Steger, Zeitschr. f. phys. Chem. 43. 595, 1903, erhöht sich die Umwandlungstemperatur von AgJ bei Zumischung von HgJ von 127° auf 132°.

[3] W. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 358, 1899.

[4] Bei Ableitung des Avogadroschen Gesetzes aus den Hypothesen der kinetischen Gastheorie muß die Voraussetzung gemacht werden, daß, wenn mehrere Moleküle sich zu einem Komplex verbinden, die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung dieser Komplexe bei gleicher Temperatur derjenigen der einfachen Moleküle gleich sei. Vielleicht ist hier der Fehler zu suchen.

[5] E. Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2809, 1903.

Kristallform besitzt, wonach mit anderen Worten zwei Körper von verschiedenen Kristallformen auch in irgend welcher Hinsicht chemisch als verschieden aufzufassen sind. Man muß bei chemischer Verschiedenheit dann nur nicht an die allergröbsten chemischen Unterschiede denken, sondern Unterschiede, die feinerer Art sind und schließlich gar zu physikalischen Zustandsunterschieden hinüberleiten. Eine scharfe Grenze kann man hier zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften wohl kaum ziehen.«

Eine wesentliche Schwierigkeit, welche sich der Auffassung der polymorphen Modifikationen als Molekularverbindungen entgegenstellt, kann man darin sehen, daß letztere unverändert in Mischkristalle aufgenommen werden können[1], ja, wie die kristallinische Ausscheidung beweist[2], sogar in flüssigen Lösungen, wenn auch größtenteils dissoziiert, zu existieren vermögen, während sich bei polymorphen Modifikationen dafür wenig Anhaltspunkte finden lassen.

Der Umstand, daß manche Stoffe mit mehreren Modifikationen große Neigung haben, aus der Schmelze sich in Sphärokristallen auszuscheiden, wie z. B. Benzoin (Taf. XXXIX Fig. 20), in Verbindung mit der Tatsache, daß Bildung von Sphärokristallen auf Einlagerung anders kristallisierender Stoffe beruht (vgl. S. 121 u. ff.), läßt sich indes vielleicht dahin deuten, daß diese Sphärokristalle Mischkristalle zweier verschiedener Modifikationen des betr. Stoffs sind, daß somit auch polymorphe Modifikationen unverändert in Mischkristallen existieren, ja sogar ähnlich wie isomere Körper auch miteinander Mischkristalle bilden können.

Daß die Moleküle der polymorphen Modifikationen sicher voneinander verschieden sind, beweist das Verhalten fließender und flüssiger Kristalle. Aus diesem folgt, daß die optischen Eigenschaften eines Körpers nicht durch die Art der Aggregation der Moleküle bestimmt sind, daß die Struktur eines Kristalls in weitestgehendem Maße gestört werden kann, ohne daß sich seine charakteristischen optischen Eigentümlichkeiten verlieren, daß diese also ihren Grund haben müssen in dem eigentümlichen Aufbau des Moleküls.

Da nun aber bei polymorphen Modifikationen sehr beträchtliche Unterschiede der optischen Eigenschaften hervortreten, ist mit Bestimmtheit zu schließen, daß ihre Moleküle verschieden sein müssen, daß jene Theorie, welche den Grund der Polymorphie lediglich in verschiedener Raumgitteranordnung gleicher Moleküle sieht, durchaus unhaltbar ist, und daß man, weil ebenso sicher der Grund nicht in gewöhnlicher chemischer Isomerie (man könnte sie die Avogadrosche nennen) liegt, mit Recht von einer der chemischen Isomerie verwandten physikalischen Isomerie gesprochen wird.

IV. Schmelzen.

Wohl am auffälligsten zeigt sich, wie wenig der Begriff der flüssigen Kristalle zu den bisherigen Vorstellungen paßt, bei den Schmelzerscheinungen. Können flüssige Kristalle schmelzen wie feste, obschon sie doch schon flüssig sind? Kann der Klärungspunkt der trüben Schmelze als Schmelzpunkt bezeichnet werden, oder ist als solcher der Übergangspunkt der festen in die flüssigen Kristalle aufzufassen? Kann der Übergang der isotropen in die kristallinische Flüssigkeit als Erstarrung bezeichnet werden? Oder kann gar ein solcher Stoff zweimal schmelzen und erstarren? Alle diese Fragen leiten dahin, näher zu untersuchen, was eigentlich das Wesen des Schmelz- und Erstarrungsvorgangs ist.

Seit uralten Zeiten hielt man, wie bereits eingangs dargelegt, an dem Axiom fest, jeder Körper habe drei und nur drei »Aggregatzustände.«

Das Schmelzen eines Körpers wurde in der Weise gedeutet, daß infolge der Wärmezufuhr, welche die Zwischenräume zwischen den Teilchen (die Poren des Körpers) erweitert, der Zusammenhang so weit gelockert wird, daß die Moleküle die Fähigkeit erlangen, ihre gegenseitigen Stellungen zu verändern. Eine genauere Erklärung wurde allerdings erst möglich, nachdem die alte Theorie der Wärme, nach welcher, sie als ein in die Poren der Körper eindringendes feines Fluidum betrachtet wurde, durch die neue mechanische Wärmetheorie ersetzt worden war.

Clausius, der eigentliche Begründer der kinetischen Theorie der Materie, spricht sich darüber (1857) in folgenden Worten aus:

»Im flüssigen Zustand haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinandertreibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältnis zur gegenseitigen Anziehung der Moleküle nicht stark genug, um die Moleküle ganz voneinander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molekül an

[1] Siehe S. 154, Zitat aus Zeitschr. f. Kryst. 8, 441, 1883. Roozeboom bestreitet diese Möglichkeit.

[2] Löslichkeit ist Bedingung der Kristallisation, O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1, 454. 1877.

bestimmten Nachbarmolekülen, aber es verläßt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molekülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolekülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Moleküle statt, aber so, daß die Moleküle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äußern Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.«

Über das Schmelzen äußert sich Clausius:

»Wenn die Moleküle eines Körpers ihre Lage zueinander ändern, so kann dies entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molekülen innewohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder in entgegengesetztem Sinne. Im ersteren Fall wird den Molekülen während des Überganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgeteilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden außergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Moleküle sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Moleküle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Moleküle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molekularkraften angemessenen Lage in andere unregelmäßige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.«

Auch noch in neuester Zeit spricht sich Boltzmann[1] ganz ähnlich aus:

»Schwingt jedes Molekül um eine derartige Ruhelage, so hat der Körper eine fixe Gestalt; er befindet sich in festem Aggregatzustande. Die einzige Folge der Wärmebewegung wird sein, daß dadurch die Ruhelagen der Moleküle etwas auseinander gedrängt, daher der Körper etwas ausgedehnt wird. Werden aber die Wärmebewegungen immer lebhafter, so gelangt man endlich zu einem Punkte, wo ein Molekül zwischen seine beiden Nachbarmoleküle hindurch gedrängt wird von der Ruhelage A bis nach A''. . . . Es wird dann nicht mehr zu seiner alten Ruhelage zurückgetrieben, sondern verläßt dieselbe bleibend. Findet dies bei vielen Molekülen statt, so müssen dieselben wie Regenwürmer nebeneinander hindurchkriechen, der Körper ist geschmolzen[2].«

Auch ich selbst habe früher versucht, diese Auffassung des Unterschiedes zwischen festen und flüssigen Körpern zur Anwendung zu bringen und darauf eine exakte Definition dieser Zustände zu gründen. In einer älteren Abhandlung[3] finden sich daher die Sätze:

»Flüssige Körper sind solche, bei welchen die Molekularattraktion der Expansivkraft das Gleichgewicht halten kann, und auch ohne Einwirkung äußerer Kräfte eine Verschiebung der Teile (Diffusion) möglich ist.

Der Aggregatzustand einer Lösung von Harz in Terpentinöl z. B. ist hiernach, je nach dem Mischungsverhältnisse, so lange noch als flüssig zu bezeichnen, als sich noch eine Spur von Diffusion beobachten läßt, vorausgesetzt, daß das Harz wirklich unbeschränkt löslich ist und sich nicht etwa schließlich gallertartig ausscheidet.

Feste Körper sind solche, bei welchen die Molekularattraktion der Expansivkraft das Gleichgewicht hält, aber ohne Einwirkung äußerer Kräfte Verschiebung der Teilchen (Diffusion) nicht möglich ist.«

Nach dem, was oben über feste Lösungen und Diffusion in Kristallen mitgeteilt wurde (siehe S. 170), sind diese Definitionen unhaltbar.

Pfaundler gelangte durch ähnliche Betrachtungen zu der Auffassung, daß ein Körper durch Erhitzen teilweise flüssig werden könne, so daß man also ganz wie nach der S. 97 dargelegten Ansicht von Voigt davon sprechen könnte, ein gegebener Körper sei z. B. zu 70 Prozent fest, zu 30 Prozent flüssig, womit natürlich auch die oben gegebene Definition der Elastizitätsgrenze und alle weiteren Unterscheidungen, die sich darauf gründen, hinfällig würden. Pfaundler schreibt: »Wenn ein kristallisierter Körper so nahe an seinen Schmelzpunkt erwärmt ist, daß er bereits die untere Grenze jenes Temperaturintervalles überschritten hat, innerhalb welchem ein Teil seiner Moleküle flüssig[4] ist, so erhalt er durch die Beweglichkeit dieser flüssigen Moleküle und durch das gleichzeitige Festwerden derselben, während andere schmelzen, die Eigenschaft, seine Gestalt allmählich ändern zu können, unter langsamem Drucke sich zu biegen oder umzuformen, sowie auch mit anderen gleichen Stücken sich zu einem Ganzen vereinigen zu lassen.«

»Beim Biegen kommen die festen Moleküle des Körpers in eine gespannte labile Lage, die flüssigen bleiben

[1] Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1896, S. 8.

[2] Siehe auch Dieterici, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Wied. Ann. **66**, 826. 1898.

[3] O. Lehmann, Wied. Ann. **25**, 180, 1885.

[4] d. h. Moleküle, deren Geschwindigkeit extrem hoch ist, so daß sie nicht um eine bestimmte Gleichgewichtslage schwingen, sondern ähnlich wie Flüssigkeitsmoleküle ihren Ort verlassen können.

frei beweglich. Beim allmählichen Austausch der festen durch flüssige und Wiederersetzung durch feste lagern sich diese in stabiler Weise, daher die Spannung allmählich weichen muß. Die Biegung wird dadurch eine bleibende....«

»Versucht man die Biegung zu rasch, so ist der fortgesetzte Austausch der festen Moleküle durch solche ungezwungene Lage nicht imstande, rasch genug zu folgen, der Körper bricht oder schnellt elastisch zurück, wenn der Druck aufhört. Damit wäre nun auch erklärt, warum dauernde Spannung die Kraft elastischer Federn schwächt.«

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung Pfaundlers steht, daß im allgemeinen auch bei homogenen Kristallen mit steigender Temperatur auffällige Änderungen der Eigenschaften, namentlich der Plastizität, sich geltend machen. Insofern meist aber auch die optischen Eigenschaften sich ändern, z. B. die Farbe, muß allerdings auch die Möglichkeit von Änderungen im Bau einzelner Moleküle in Betracht gezogen werden, worauf schon bei Besprechung der festen Lösungen hingewiesen wurde.

Heydweiller[1] berichtet über seine Untersuchung der inneren Reibung (η) bei festem und flüssigem Menthol:

»Die relative Änderung von η auf 1° Temperaturerhöhung beträgt für das feste Menthol etwa 20 Prozent. Mir ist keine zweite physikalische Eigenschaft fester Körper bekannt, die einen gleich großen Temperatureinfluß aufweist, nur bei Dampfdruck und Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. für Zuckerinversion) erreicht er eine ähnliche Größenordnung. Beim Erstarren nimmt die innere Reibung des Menthols etwa im Verhältnis von 1 : 10 zu.«

Tammann[2] schreibt:

»Es erinnert die starke Abhängigkeit der Viskosität des Eises an die unterkühlter Flüssigkeiten in der Nähe des Temperaturintervalles ihrer Erweichung, bezw. Erstarrung, über die früher[3] einige Messungen angestellt wurden. Die landläufige Meinung, daß ein kristallisierter Stoff bei Annäherung an seinen Schmelzpunkt erweicht, ist in dem Sinne, daß die Viskosität solcher Stoffe mit der Annäherung an ihre Schmelzkurve stark abnimmt, als richtig anzuerkennen, obwohl sie sich auf Erfahrungen stützt, wie die Erweichung von Pech, Wachs und ähnlichen nicht definierten Gemengen, die zum Teil oder vollständig amorph sind, und demnach bei solchen Schlüssen nicht in Betracht gezogen werden dürften.

Auch Spring[4] hält das Auftreten frei beweglicher Moleküle in festen Körpern für sehr wahrscheinlich. Er schreibt:

»Die Härte gibt auch kein bestimmtes Merkmal über den Nichterfolg der Zusammenpressung der Pulver, denn Talk und Gips haben viel weniger gute Resultate geliefert als Kalisalpeter und Kupferspäne. Man könnte sich fragen, ob das Zusammenschweißen der Teilchen eines festen Körpers nicht vielmehr spezielle molekulare Bewegungen, die denen der Flüssigkeit ähnlich sind, zur Ursache hat, Bewegungen, deren Häufigkeit an der Berührungsfläche der Teilchen — sowie in der Tiefe selbst — nicht nur von der Temperatur, aber auch von der chemischen Natur der betreffenden Körper abhängig ist. Ist es so, dann wären die gut zusammenschweißenden Körper solche, welche sich schnell zusammenschweißen, weil in einer gegebenen Zeit die förderlichen Molekularbewegungen sehr häufig aufträten, während die anderen Körper ein unvollkommenes oder gar kein Resultat gäben, wie ich für die Kohle bewiesen habe, weil während der Dauer des Druckes diese inneren Bewegungen sich nicht mit genügender Häufigkeit wiederholt haben. Aus dieser Bemerkung folgt unmittelbar, daß der Grad der Zusammenschweißung, die durch den Druck hervorgerufen wird, eine Funktion der Zeit sein muß; ein Körper, der infolge eines Druckes von wenigen Augenblicken nur ein mangelhaftes Resultat gibt, kann mit der Zeit ein mehr und mehr vollständiges liefern....«

»Aus den Beobachtungen folgt, daß die Dauer des Druckes sich bei der Zusammenschweißung eines Pulvers sehr deutlich bemerkbar macht. Der feste Zustand der Materie schließt die Molekularbewegungen des flüssigen Aggregatzustandes nicht vollständig aus....

Dieser Rest vom flüssigen Zustand, wenn man so sagen darf, der die Folge eines Mangels an Ruhe in der relativen Bewegung der Moleküle sein könnte, hat nicht nur die Wirkung, in den Massen der festen Körper die Lösungen wieder herzustellen; er erlaubt auch mit der Zeit eine Orientierung der Moleküle und ruft den Übergang der Materie in ihre dichteste, d. h. beständigste Modifikation hervor. Letztere ist auch fast immer[5] ein kristallinischer Zustand....« Und an anderer Stelle[6]:

---

[1] Heydweiller, Wied. Ann. 63, 60, 1897.

[2] G. Tammann, Ann. d. Phys. 7, 208, 1902.

[3] G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 17, 1899. Vgl. auch W. Spring, Bull. Acad. Belg. Cl. d. sc. 1903, S. 1066.

[4] W. Spring, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 160, 1896.

[5] Hiernach könnte also ein Kristall auch in einen amorphen Körper übergehen.

[6] W. Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 67, 1894. Siehe auch Gmelin-Kraut, Handbuch d. Chem. Heidelberg 1877, I (1), 294 und Voigt, Ann. d. Phys. 4, 195, 1901.

»Nehmen wir an, daß in einer festen Masse die Moleküle verschieden schnell schwingen können infolge Mangels an Orientierung, der wegen des festen Zustandes oder aus irgend einem anderen Grunde vorhanden ist, so begreifen wir ohne Mühe, daß es für jeden festen schmelzbaren Körper eine Temperatur geben muß, oberhalb deren die Schnelligkeit der am raschesten schwingenden Moleküle für einen Augenblick der Schmelztemperatur oder einer höheren entspricht. Diese Moleküle werden also die charakteristischen Eigenschaften des Flüssigkeitszustandes besitzen.

Hiernach würde ein fester schmelzbarer Körper von einer gewissen Temperatur an, die von der Art des Körpers abhängt, in sich den Flüssigkeitszustand haben. Die Weichheit eines Körpers oder sein Erweichungsgrad würde bei einer gegebenen Temperatur ein Ausdruck für das Verhältnis flüssiger Moleküle zu der Anzahl der festen Moleküle sein.«

Es war wohl zuerst die Entdeckung des Isomorphismus durch Mitscherlich (1821), durch welche der Anlaß gegeben wurde, die Moleküle fester und flüssiger Körper als wesentlich verschieden zu betrachten, da man, wie bereits auf S. 153 besprochen, die Bildung isomorpher Mischungen nur durch die Annahme großer aus sehr vielen chemischen Molekülen zusammengesetzter Kristallmoleküle zu erklären vermochte.

Auch die Erscheinungen der Elastizität führten zu ähnlichen Hypothesen.

So sagt Warburg[1]:

»Die elastische Nachwirkung ist bedingt durch die Abweichungen der Moleküle von der Kugelgestalt. Der Teil der Spannungen, welcher von der zum Schwerpunkt relativen Lage der Moleküle abhängt, ergibt sich aus einem von C. Neumann bewiesenen Satze aus dem Potential.

Die Stöße der Moleküle vermögen wegen ihrer Unregelmäßigkeit eine bestimmte Richtung der Moleküle relativ zu ihren Schwerpunkten nicht hervorzubringen«.

»Auch Ostwald[2] äußert sich in ähnlichem Sinne:

Wenn wir im Sinne der Molekularhypothese die Moleküle der Flüssigkeiten als Gebilde auffassen, die, wenn sie nicht kugelförmig sind, doch infolge ihrer Bewegungen oder aus anderen Ursachen wie Kugeln wirken, so werden wir die Moleküle der festen Körper mit bestimmten von der Kugelgestalt abweichenden Formen ausgestattet uns denken müssen, deren Bewegungen nicht mehr rotierende, sondern um gewisse Gleichgewichtslagen schwingende sind.«

Den Hauptanlaß zur Abweichung von der altherkömmlichen Hypothese von der Identität der Moleküle im festen und flüssigen Zustand gab aber die Entdeckung der Polymorphie durch Mitscherlich in Verbindung mit der Entdeckung der Dissoziation durch Deville. So sagt z. B. A. Naumann[3]:

»Diese Verschiedenheiten sind zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppierung identischer Gasmoleküle, wie HgJ_2, oder in Gasform als kleinste denkbare Moleküle, wie $CaCO_3$, zu zusammengesetzteren Molekülgruppen, zu Kristallmolekülen, welche die kleinsten Mengen eines Kristalls bezeichnen, die als solcher für sich bestehen. Rotes und gelbes Quecksilberjodid stellen verschiedene isomere Verbindungen gleichartiger Grundmoleküle HgJ_2 dar. Aragonit und Kalkspat sind aus dem nämlichen Bestandteil $CaCO_3$ aufgebaut, nur in verschiedener Anordnung des letzteren, welche sich unter anderem auch durch einen verschiedenen Energieinhalt kundgibt, indem der Aragonit beim Lösen in Salzsäure mehr Wärme frei werden läßt als der Kalkspat. . . .«

»Man ist also genötigt, wenigstens für die in verschiedenen Kristallformen vorkommenden, für die polymorphen Körper, die Moleküle im festen Zustand aufzufassen als Molekularverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten, Verhältnissen einer größeren Zahl von Gasmolekülen oder kleinst denkbaren Molekülen.«

Ich selbst wurde durch die im vorigen Paragraphen besprochenen mikroskopischen Beobachtungen über die Umwandlung von kristallwasserhaltigen Salzen u. dergl. einerseits und von Körpern mit physikalisch polymeren Modifikationen andererseits auf die tiefgehende Analogie zwischen diesen drei Phänomenen aufmerksam.

Dieselbe ist so auffallend, daß sicher jeder, der die drei Erscheinungen mit Sorgfalt mikroskopisch beobachtet, von selbst zu der Ansicht gelangt, daß es sich hier um drei Vorgänge handelt, die im Wesen identisch sein müssen, mag auch die Bezeichnung, die man ihnen gibt, solche Vermutungen als unzulässig erscheinen lassen.

Die Analogie ist eine so große, daß man z. B. bei dem Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze in manchen Fällen ganz außer Stande ist, ohne weiteres zu beurteilen, ob eine wirkliche Schmelzung oder nur eine Zersetzung in wasserärmeres Salz und Kristallwasser stattfindet, von welchen letzteres das erstere vollständig auflöst, und die Hypothese, solche Salze könnten überhaupt nicht schmelzen, da sie stets zuvor sich in Wasser und wasserfreies Salz zersetzen, auf keinerlei Schwierigkeiten stößt.

---

[1] Warburg, Nat. Ges. Freiburg, 7, Heft 2, 1878.
[2] Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. Leipzig 1891, Bd. I, S. 826.
[3] A. Naumann, Über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872, S. 53.

Nach W. Schwarz[1] soll Frankenheim als der erste die durchgreifende Analogie erkannt haben, welche zwischen den umkehrbaren Umwandlungen polymorpher kristallisierter Stoffe und den Aggregatzustandsänderungen besteht.

Ich bin nicht dieser Meinung, denn das zur Zeit Frankenheims bekannte experimentelle Material war zur Erfassung dieser Analogie noch nicht zureichend, wie schon auf S. 188 ausgeführt wurde. Ebensowenig konnte Mitscherlich, der Entdecker der Polymorphie, dieselbe herausfinden.

Wie wenig man daran um jene Zeit dachte, geht schon daraus hervor, daß Clausius, welcher damals damit beschäftigt war, den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf Aggregatzustandsänderung anzuwenden, solche polymorphe Umwandlungen von seinen Betrachtungen völlig ausgeschlossen hat, ebenso wie auch Gibbs in sehr viel späterer Zeit.

Frankenheim[2] selbst äußert sich, indem er die Umwandlung einer von zwei polymorphen (nach seiner Bezeichnung isomeren) Modifikationen eines kristallisierten Körpers (A u. B) ineinander bespricht, in folgender Weise:

»Der Übergang von A und B ist also in vielen Beziehungen dem zwischen dem flüssigen und festen Zustande ähnlich. In beiden Fällen ist latente Wärme erforderlich. Niemals kann ein Körper oberhalb seines Schmelzpunktes fest sein, aber unterhalb seines Schmelzpunktes kann er nicht nur im flüssigen Zustand beharren, sondern, wie ich schon längst gezeigt habe, auch so entstehen. Aber sowie der flüssige Körper von dem festen berührt wird, und auch durch andere Ursachen, erstarrt er augenblicklich. Indessen darf man sich dadurch nicht verleiten lassen, den Unterschied der isomeren Körper in eine Reihe zu stellen, mit dem der Aggregatzustände, indem man etwa sagte, daß ein Körper verschiedene Zustände annehmen könnte, welche durch die Wärmemenge bedingt werden, einen, wo die Abstoßung überwiege (gasig), einen anderen, wo zwar Anziehung vorherrsche, aber nach allen Seiten mit gleicher Intensität (flüssig), und endlich mehrere Zustände, wo die Anziehung nach verschiedener Richtung ungleich sei, aber nach verschieden Verhältnissen und Symmetrien.

Diese Ansicht wäre unrichtig, denn es ist beim Schwefel und bei Kohlenwasserstoffen ausgemacht, daß auch Flüssigkeiten einander isomer sein können, und bei dem Quecksilberjodid und vielen aus C, H und O bestehenden Stoffen, daß auch Gase und Dämpfe es sein können, und bei vielen anderen Körpern, Schwefel, Arsenik, Phosphor, Quecksilber ist es sehr wahrscheinlich. Isomere Körper sind vielmehr als gänzlich verschiedene Körper anzusehen, die nur in einer Eigenschaft übereinstimmen und, physikalisch betrachtet, weniger Ähnlichkeit miteinander haben als mehrere isomorphe Körper. Eine stärkere Analogie als mit den Aggregatzuständen haben sie sogar mit den verschiedenen Hydraten eines Salzes, die in ihrer Entstehung und Erhaltung in mehreren Umständen von ähnlichen Ursachen abhängen als die isomeren Körper.«

Wie man sieht, war Frankenheim weit davon entfernt, eine Analogie mit den Aggregatzustandsänderungen in dem Sinne, wie Schwartz behauptet, anzunehmen, er war vielmehr der Meinung, jede polymorphe Modifikation müsse ebenso wie eine chemisch isomere in allen drei Aggregatzuständen auftreten.

Freilich trat auch schon um jene Zeit die Ansicht auf, auch die sog. drei Aggregatzustände seien als chemisch isomere Zustände aufzufassen.

In dem bekannten Lehrbuch der Mineralogie von C. Fr. Naumann[3] findet sich folgende Stelle:

»Man kennt sogar einige Fälle von Trimorphismus, d. h. von der Fähigkeit einer und derselben Substanz, dreierlei verschiedene Körper darzustellen; wie z. B. die reine Titansäure drei ganz verschiedene Mineralspezies, den Anatas, den Rutil und den Brookit liefert. . . .«

»Von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus ist eigentlich eine jede Substanz schon insofern trimorph, wiefern sie eines starren, eines flüssigen und eines gasigen Zustandes fähig ist. Eis ist offenbar ein ganz anderer Körper als Wasser, und dieses wiederum ein anderer Körper als Wasserdampf«.

Ob es sich bei den drei Modifikationen der Titansäure wirklich um chemische Isomerie handelt, ist aber selbst heute noch nicht aufgeklärt, und noch weniger hat sich eine chemische Verschiedenheit der drei Aggregatzustände des Wassers nachweisen lassen.

Erst die mikroskopische Untersuchung der besprochenen Umwandlungserscheinungen förderte Beispiele eigentlich stofflicher Umsetzung einerseits, sowie polymorpher Umwandlungen andererseits zutage, welche auch hinsichtlich der Kürze der Umbildungszeit den Vergleich miteinander und mit den sogenannten Änderungen des Aggregatzustandes sehr wohl ertragen konnten und diesen somit als zulässig und einigermaßen wahrscheinlich erscheinen ließen.

Hierzu kommt noch ein zweiter sehr wesentlicher Umstand, daß nämlich bei der Erstarrung (abgesehen von

[1] W. Schwarz, Gekrönte Preisschrift, Göttingen 1892.
[2] Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. 16, 14. 1839.
[3] C. Fr. Naumann, Elemente der Mineralogie. 7. Aufl. 1868.

der später zu besprechenden amorphen Erstarrung) die feste Substanz sich stets in sehr schönen Kristallen aus der flüssigen Masse ausscheidet, und die Untersuchung des Kristallwachstums klar ergeben hatte, daß kristallinische Ausscheidungen aus Flüssigkeiten als notwendige Bedingung voraussetzen, daß die feste Substanz in der flüssigen löslich sei. Bei Mangel an Löslichkeit scheidet sich nämlich die feste Substanz, je nach den Umständen, als Niederschlagsmembran oder als Gallerte aus. (O. Lehmann, 1877.)

Löslichkeit des festen Körpers im flüssigen ist nun nur möglich, wenn die feste Substanz eine von der flüssigen (chemisch) verschiedene Substanz, eine (physikalisch) isomere Modifikation derselben ist.

Man kann sich in der Tat unter dieser Annahme sowohl den Prozeß der Schmelzung wie den der Erstarrung als eine Art chemischer Zersetzung und Rückbildung in Lösung vorstellen, wie dies soeben von den Molekülverbindungen und von Gemischen von Atomverbindungen beschrieben wurde.

Beim Erstarren würde im Hofe der Kristalle der entstandene Mangel an Übersättigung durch spontane Umbildung von Flüssigkeitsmolekülen in feste stets wieder ersetzt, und beim Schmelzen, d. h. bei der Lösung der festen Modifikation in der flüssigen, würde gleichfalls schon im Hofe der Kristalle der größte Teil der neu entstandenen Lösung sich alsbald spontan in reine flüssige Modifikation umsetzen.

Darauf, daß das Wesen der Schmelzung in einer chemischen Zersetzung besteht, das Erstarren in einer entsprechenden Rückbildung, weist ferner auch die Wärmeabsorption im ersten Falle und die Wärmeentbindung im anderen Falle hin, welche von derselben Größenordnung sind, wie die Wärmetönungen bei Zersetzung und Rückbildung unzweifelhafter Molekülverbindungen.

Ist der feste Körper im Schmelzfluß gelöst, so wird man sich ferner sagen müssen, daß bei Temperaturen, die wesentlich höher liegen, als der eigentliche Umwandlungspunkt des festen in den flüssigen Körper, die flüssige Modifikation den festen Körper nur in sehr geringer Menge gelöst enthalten wird, ähnlich wie z. B. Kupferchlorid-Chlorammonium nur bei niedrigen Temperaturen das Doppelsalz enthalten kann. Ist dies der Fall, d. h. nimmt der Gehalt des Schmelzflusses an fester Modifikation mit abnehmender Temperatur zu, so muß sich dies offenbaren an den Eigenschaften, an der Zähigkeit, der Dichte, dem Brechungsexponenten, der Farbe usw., welche dem Schmelzfluß zukommen, denn alle diese Eigenschaften müssen sich in der Nähe des Erstarrungspunktes rasch ändern, und zwar in einer Weise, wie sie der Auflösung des festen Körpers im flüssigen entsprechen würde. Man kann sich nun kaum ein besseres Beispiel zur Prüfung dieser Erscheinung denken, als das gewöhnliche Wasser. Das Eis ist bekanntlich wesentlich weniger dicht als die flüssige Modifikation des Wasserstoffoxyds. Wenn nun auch die Lösung eines festen Körpers im allgemeinen eine Dichte besitzt, die nicht genau den Dichten der gemischten Stoffe entspricht, so sind doch immerhin die stattfindenden Kontraktionen und Dilatationen nur gering. Man wird also erwarten dürfen, daß das eishaltige Wasser merklich größeres Volumen einnehmen wird, als wenn wir dasselbe von Eis befreit denken. Wenn wir Wasser bis in die Nähe des Gefrierpunktes abkühlen, so darf sein Volumen nicht kleiner werden, wie es der allgemeinen Regel und auch den Vorstellungen der Molekulartheorie entspricht, sondern größer, d. h. allmählich muß die Kontraktion immer kleiner werden, es wird ein Maximum der Dichte eintreten[1], und von hier an wird sich das Wasser gegen alle Regel ausdehnen, um dann beim Gefrierpunkt plötzlich das noch größere Volumen des reinen Eises anzunehmen. Man sieht, die Folgerungen entsprechen genau den Tatsachen.

Ähnlich spricht sich M. P. de Heen[2] aus:

»Le degré de polymérisation de la molecule d'eau varie avec la température; il croît, lorsque la température s'abaisse, et de plus la densité de la molécule croit à mesure qu'elle se dépolymerise.

Auch Röntgen stimmt dieser Auffassung[3] bei, indem er sagt:

»Es ist nun begreiflich, daß man nach einer Erklärung dieser auffälligen Erscheinungen sucht, und eine solche dürfte nach meiner Ansicht in der Annahme gefunden sein, daß das flüssige Wasser aus einem Aggregat von zwei Arten verschieden konstituierter Moleküle besteht. Die Moleküle erster Art, welche wir auch Eismoleküle nennen wollen, da wir ihnen gewisse Eigenschaften des Eises beilegen werden, gehen durch Wärmezufuhr in Moleküle zweiter Art über; wird dagegen dem Wasser Wärme entzogen, so wird ein entsprechender Teil Eismoleküle wieder zurückgebildet. Wir halten das nicht unterkältete Wasser für eine bei jeder Temperatur gerade gesättigte Lösung von Eismolekülen, welche umso konzentrierter ist, je niedriger ihre Temperatur ist.«

Ähnlich wie Wasser müßten auch andere Körper, welche sich beim Erstarren ausdehnen, in der Nähe des Erstarrungspunktes ein Dichtemaximum besitzen. Solche scheinen indes sehr selten zu sein. Nach den Untersuchungen von Nies und Winkelmann würde allerdings eine erhebliche Anzahl von Metallen sich so verhalten,

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 114 u. 116, 1877.

[2] M. P. de Heen, Mém. Acad. Belg. 31, 49, 1880.

[3] Röntgen, Über die Konstitution des flüssigen Wassers, Wied. Ann. 45, 91, 1892.

spätere Untersuchungen haben aber die Resultate dieser Forscher nicht bestätigen können, insbesondere wiesen Vicentini und Omodei (1887) durch sorgfältige dilatometrische Untersuchungen nach, daß Kadmium, Blei und Zinn beim Schmelzen sich ausdehnen, und nur Wismut sich kontrahiert.

Hiernach wäre also zu erwarten, daß höchstens Wismut ein Dichtemaximum besitze. Ältere Messungen von Vicentini (1886) hatten zwar ein solches nicht erkennen lassen, neuere, mit größerer Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen von Lüdeking (1888) ergaben aber tatsächlich die Existenz eines solchen etwa bei 270°, sehr nahe beim Schmelzpunkt. Daß dasselbe weniger deutlich hervortritt, als das des Wassers, entspricht übrigens ganz dem Umstande, daß die Ausdehnung des Wismuts beim Erstarren nur $^1/_3$ derjenigen des Wassers ist.

Bei Körpern, die sich nicht wie Eis beim Übergang in die flüssige Modifikation zusammenziehen, sondern ausdehnen, wird die Erscheinung umgekehrt verlaufen müssen. In der Nähe des Erstarrungspunktes wird die Kontraktionskurve der Flüssigkeit im entgegengesetzten Sinne vom normalen Verlaufe abweichen, der Körper wird sich rascher zusammenziehen müssen, wie es tatsächlich bei manchen Flüssigkeiten beobachtet ist.

In Übereinstimmung mit der Erklärung des Dichtemaximums ändert sich auch die Wärmekapazität des Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes.

Nach den Bestimmungen von Dieterici (1888) wird sie etwa bei 30° ein Minimum, und es findet nicht, wie Pfaundler und Platter (1870) vermuteten, ein Maximum derselben bei 4° statt.

Ebenso wie bei der Dichte läßt sich auch beim Brechungsexponenten ein Maximum erwarten, da dieser für das Eis erheblich kleiner als für Wasser ist. Aus einer von Damien (1881) gegebenen Tabelle der Brechungsexponenten von Wasser von — 8° bis + 8° schien zwar, wie schon Jamin angenommen hatte, hervorzugehen, daß der Brechungsexponent mit steigender Temperatur stetig abnehme, sehr genaue neuere Versuche von Pulfrich (1888) zeigen indes klar, daß ein Maximum zwischen — 1° und — 2° existiert.

Wird einem Schmelzfluß eine fremde Substanz beigemischt, so wird dadurch die Gelegenheit zur Bildung der Moleküle des festen Zustandes (durch geeignetes Zusammentreffen von Flüssigkeitsmolekülen) vermindert, somit auch die Konzentration der Lösung oder der osmotische Druck (Dampfdruck) der im Schmelzfluß enthaltenen festen Moleküle. Zusatz von gleichviel Molekülen verschiedener fremder Stoffe bringt gleiche Verminderung dieser Konzentration, d. h. des osmotischen Drucks im van 't Hoffschen Sinne hervor, somit muß die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Raoultschen Gesetze entsprechen.

Ganz wie bei der Bildung von Mischkristallen, wobei schon die Berührung der beiden Kristallarten in einem Punkte ausreicht, die Löslichkeit, somit auch die Kristallisationstemperatur zu erniedrigen, genügt auch hier, die einfache Berührung zweier fester Körper, deren Schmelzflüsse mischbar sind, die Erstarrungstemperatur beider zu erniedrigen, mit anderen Worten, man beobachtet die Erniedrigung des Schmelzpunktes nicht nur bei innig miteinander gemischten oder legierten Körpern, sondern auch bei solchen, die sich nur an einzelnen Punkten in Kontakt befinden[1].

Ganz besonders auffallend wird die Analogie zwischen Schmelzen und Lösen, Erstarrung und Kristallisation, wenn die geschmolzene Substanz in zwei verschiedenen physikalisch isomeren Modifikationen erstarren kann. Es zeigt sich dann die eigentümliche Erscheinung der mehrfachen Schmelzpunkte, d. h. Schmelzung und Erstarrung findet bei dieser oder jener Temperatur statt, je nachdem die feste Substanz die eine oder andere Modifikation ist.

Man kann sich den Vorgang so denken, daß, wenn z. B. rhombischer Schwefel sich aus dem Schmelzfluß ausscheidet, im Hofe der Kristalle eine fortwährende Umbildung der flüssigen Modifikation in übersättigte Lösung der rhombischen Modifikation statt hat, während sich beim Wachsen monosymmetrischer Kristalle die Lösung beständig so regeneriert, daß sie in bezug auf diese übersättigt bleibt.

Kann also ein Schmelzfluß in zwei verschiedenen Modifikationen erstarren, so ist anzunehmen, daß er in der Nähe der Erstarrungstemperatur nicht reine flüssige Modifikation sei, sondern eine Mischung der Lösungen beider Modifikationen in ihr, derart, daß bei dem höheren Erstarrungspunkte die Mischung gerade gesättigt ist in bezug auf die stabile Modifikation und untersättigt in bezug auf die labile, während sie beim anderen Erstarrungspunkt gesättigt ist in bezug auf die labile und übersättigt hinsichtlich der stabilen.

Berührung der beiden Modifikationen ändert die Schmelztemperatur nicht, wie dies bei chemisch isomeren Modifikationen der Fall ist, weil das Mengenverhältnis der Moleküle beider Modifikationen in der Schmelze lediglich durch die Temperatur bedingt ist und durch Einbringen der einen oder anderen Modifikation, sofern nicht Übersättigungszustände vorliegen, nicht geändert werden kann.

Es ist anzunehmen, daß ähnlich wie in Fällen chemischen Gleichgewichts ein durch die Temperatur und den Druck bestimmtes Mengenverhältnis dieser Modifikationen sich von selbst herstellt, und falls dieses durch

[1] O. Lehmann, Wied. Ann. 24. 1, 1885. Vgl. auch S. 161 und 171.

Auskristallisieren der einen Art von Molekülen gestört wird, es sich immer sofort selbsttätig wieder herstellt, ganz wie bei den bekannten Dissoziationserscheinungen. Ist die Geschwindigkeit dieser Umbildung von Molekülen sehr groß, so wird davon nichts zu bemerken sein, da sich der Prozeß in einer äußerst dünnen Schicht der Flüssigkeit dicht an der Oberfläche des wachsenden Kristalls abspielt. Ist die Umbildungsgeschwindigkeit geringer, so wird die Dicke dieser Schicht größer werden, eventuell so groß, daß man sie deutlich beobachten kann. Hatte man z. B. eine Substanz, welche aus ihrem Schmelzfluß in einer grünen und einer farblosen Modifikation zu kristallisieren vermag, so wird die Schmelze, welche an sich farblos sein möge, infolge der Anwesenheit von Molekulen der grünen Modifikation ebenfalls eine grünliche Färbung zeigen, aber in der Nähe wachsender grüner Kristalle, im »Hofe« derselben, wird die Färbung weniger intensiv oder kaum bemerkbar sein, weil dort die grünen Moleküle fortwährend durch den wachsenden Kristall entzogen werden und (der Annahme zufolge) nicht rasch genug durch neugebildete ersetzt werden können. Insbesondere wird dies der Fall sein, wenn der Schmelzfluß infolge Überkühlung bereits sehr zähe oder fest geworden ist, d. h. bei der Entglasung[1] amorpher Körper, oder wenn die Umbildung beeinträchtigt wird durch Dazwischentreten sehr vieler fremder Moleküle, d. h. wenn sich der Körper nicht aus einem reinen Schmelzfluß, sondern einer Mischung oder Lösung ausscheidet.

Leider liegen bis jetzt fast keine derartigen Beobachtungen vor, aus welchen man Schlüsse über die Wahrscheinlichkeit der Hypothese ziehen könnte. Eine einzige Beobachtung, die bei Dichlorhydrochinondikarbonsäureäther (von Hantzsch) gemacht wurde, könnte vielleicht hier Erwähnung finden. Diese Substanz zeigte eine stabile farblose und eine labile grüne Modifikation. Der Schmelzfluß ist blaßgrün, als ob er eine Lösung der grünen Modifikation wäre, die auch bei rascher Kühlung auskristallisiert[2].

Labile Modifikationen entstehen immer nur aus Schmelzflüssen, die unter den höheren Erstarrungspunkt abgekühlt, »überkühlt« sind, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man das betreffende Präparat zuerst stark erhitzt und dann möglichst rasch abkühlt. Nur dadurch, daß man annimmt, in dem Schmelzfluß finde eine mehr oder minder langsam verlaufende chemische Umsetzung statt, durch welche die Kristallisation der einen oder anderen Modifikation bedingt wird, wird diese Tatsache verständlich.

Erhitzt man ein Präparat, welches nebeneinander labile und stabile Modifikation enthält, so schmilzt erstere stets früher, und die stabile wächst in dem entstehenden Schmelzfluß weiter.

Besonders diese gleichzeitige Ausscheidung zweier verschiedener Modifikationen aus dem gleichen Schmelzfluß zeigt sehr deutlich, daß die noch immer in samtlichen Lehrbüchern der Physik als unantastbares Axiom beibehaltene Auffassung, beim Gefrieren oder Erstarren eines Schmelzflusses gehe der Körper aus dem flüssigen in den[3] festen Zustand über, durchaus nicht zutrifft. Auch in chemischen Werken wird gewöhnlich nur von dem Schmelzpunkt einer bestimmten chemischen Verbindung gesprochen. Welcher ist denn hierbei gemeint? Am allerwenigsten kann man annehmen, dieser Erstarrungsvorgang beruhe in einer Annäherung der Moleküle, da ja Wasser beim Erstarren sich ausdehnt, und Eis bei Kompression sich verflüssigt. Der in physikalisch-chemischen Werken gebräuchliche Ausdruck »kondensierte Systeme« trägt dazu bei, daß diese Tatsache häufig übersehen wird. Nimmt man an, es finde eine Änderung der Konstitution der Moleküle statt, wobei die Arbeit der inneren Molekularkräfte die der Kohäsionskraft bedeutend übersteigt, so bereiten diese Umstände dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten.

Die eben dargelegte Ansicht über die Konstitution eines Schmelzflusses in der Nähe der Erstarrungstemperatur, welcher zufolge diese Konstitution immer dieselbe ist, mag der Schmelzfluß durch Schmelzen der einen oder anderen Modifikation entstehen, wurde vielfach mißverstanden; ja man hat geradezu daraus einen Beweis gegen die physikalische Isomerie herzuleiten gesucht. So äußert sich Küster[4] nach Beschreibung von Experimenten, welche die Identität solcher Schmelzflüsse erweisen:

»Hieraus scheint mit Sicherheit hervorzugehen, daß die Schmelzen beider Isomeren direkt identisch sind, daß also die physikalische Isomerie an den kristallisierten Zustand gebunden ist und wohl auch einzig und allein in der verschiedenen Anordnung der chemisch und physikalisch identischen Moleküle nach verschiedenen Punktsystemen zu suchen ist.«

Wer meine Hypothese richtig erfaßt hat, wird klar erkennen, daß nach dieser die Schmelzen identisch sein müssen, Küsters Folgerung somit nicht zutrifft. Gleiches gilt bezüglich einer ähnlichen Äußerung von Schaum.

---

[1] Über Höfe bei der Entglasung amorpher Körper und das Fortschieben von Luftblasen durch wachsende Kristalle siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 623 u. 714, 1888.

[2] O. Lehmann, Molekularphysik I, 688, 1888.

[3] In Müllers Grundriß der Physik, 14. Auflage, Braunschweig 1896, habe ich versucht, die Existenz mehrerer Schmelz- und Erstarrungspunkte, sowie mehrer fester Modifikationen klarzustellen.

[4] Küster, Zeitschr. f. phys. Chemie, 18, 168, 1895.

Schaum[1] bemerkt:

»Wollen wir entscheiden, ob wir mit Lehmann den Übergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand als chemischen Vorgang, feste und flüssige Phase also als chemisch verschieden zu betrachten haben, so müssen wir uns die Frage vorlegen, ob bei diesem Prozeß das Einzelmolekül geändert wird. Dieses, wenigstens im Sinne der oben gegebenen Definition, wird nun unzweifelhaft nicht verändert, denn feste und flüssige Form geben unter gleichen Bedingungen den gleichen Dampf und die gleichen Lösungen.«

Schaum[2] äußert sich weiter:

»Auf Grund unserer Kenntnisse von der Molekulargröße flüssiger und fester Körper steht fest, daß der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen und ebenso zwischen den physikalisch isomeren Formen nicht auf verschiedener Größe der Moleküle beruht, sondern energetischer Natur ist.«

»Hieraus geht hervor, daß vor allem bei denjenigen Substanzen, deren Molekulargewicht im festen und im flüssigen Zustande das gleiche ist, jene Ansichten Lehmanns unhaltbar sind; denn von einer Lösung der festen in der flüssigen Form kann dann ebenso wenig die Rede sein, als wie von einer chemischen Verschiedenheit der beiden Phasen.«

»Beim Übergang aus der kristallisierten in die flüssige Phase verschwindet vor allen Dingen infolge der Energiezufuhr die gesetzmäßige Anordnung der Moleküle; wir können daher sicherlich mit Recht die Änderung des Aggregatzustandes als physikalischen Vorgang ansehen und dürfen feste und flüssige Form physikalisch isomer[3] auffassen. Wenn die kristallographische Orientierung der Moleküle in eine andere ebenfalls gesetzmäßige Anordnung übergehen würde, so hätten wir zwei feste physikalisch isomere Formen.

E. Knoevenagel[4] sagt:

»Wenn man bedenkt, daß sich z. B. die Links- und Rechts-Weinsäure in Lösung nur in einer Eigenschaft, in ihrem Verhalten gegen polarisiertes Licht, unterscheiden, so muß man die Möglichkeit zugeben, daß vielleicht bei den jetzt als physikalisch-isomer angesehenen Stoffen ein ähnlich feiner Unterschied wohl noch aufgefunden werden kann. Was insbesondere die beiden Formen des Benzophenons anbetrifft, so ist es in der jüngsten Zeit durch eine Untersuchung von Schaum und Schoenbeck sehr wahrscheinlich geworden, daß die beiden Formen auch im flüssigen Zustande Unterschiede aufweisen. Ein solcher sicherer Nachweis wäre von prinzipieller Bedeutung, da alsdann die Möglichkeit des Vorliegens von Polymorphie hier in Wegfall käme, und die Auffassung der beiden Formen des Benzophenons im Sinne der hier entwickelten Theorie der Atombewegungen sehr an Boden gewinnen würde.« (Vgl. S. 207, Hantsch.)

Auch Schenck[5] glaubt auf Grund von Untersuchungen über die molekulare Oberflächenenergie[6] bei flüssigen Kristallen bewiesen zu haben, daß die Molekulargrößen der beiden flüssigen Modifikationen identisch sind, da eine Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten ihrer Oberflächenenergie nicht wahrgenommen werden kann, und zwar identisch mit dem Molekulargewicht im Gaszustand.

»Etwas anders«, sagt er[7], »liegt die Sache beim Cholesterylbenzoat. Dort haben wir ohne jeden Zweifel Verschiedenheiten in dem Molekulargewicht der beiden Phasen. Schon bei der isotropen Modifikation haben wir beträchtliche Assoziation, die bei der anisotropen noch viel stärker ist« ...

»Unsere Beobachtungen führen dazu, anzunehmen, daß die Doppelbrechung der kristallinischen Flüssigkeiten nicht, wie Lehmann meint, durch Aggregation von chemischen oder Gasmolekülen hervorgerufen wird, sie zeigen, daß das Molekulargewicht bei kristallisierten Körpern nicht notwendig komplizierter zu sein braucht, als bei gewöhnlichen Flüssigkeiten und bei Gasen. Wir kommen da auf einem prinzipiell ganz anderen Wege zu denselben Resultaten, die Küster und Fock aus den Untersuchungen an isomorphen Mischungen gewonnen haben.

Und auch bez. der Frage nach den Ursachen der Verschiedenheit der physikalisch isomeren Modifikationen müssen wir sagen, daß diese Ursache nicht in der verschiedenen Größe der physikalischen Moleküle zu suchen ist.«

Gegen diese Ausführungen läßt sich dasselbe einwenden, was schon oben hervorgehoben wurde. Wäre das Molekulargewicht verschieden, so wären die Modifikationen als chemisch, nicht als physikalisch isomer zu bezeichnen. Daß Schenck bei Cholesterylbenzoat tatsächlich eine Verschiedenheit findet, weist darauf hin, daß die von ihm benutzte Methode der Molekulargewichtsbestimmung unzuverlässig ist. Er sagt selbst bezüglich derselben:

[1] Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1897, S. 55.

[2] Schaum, Lieb. Ann. **300**, 207, 1898. Daselbst ist auch die Literatur über die Molekulargewichtsbestimmungen angegeben.

[3] Schaum gebraucht hier das Wort physikalische Isomerie in anderem Sinne, als es von mir gebraucht wurde.

[4] E. Knoevenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2809, 1903.

[5] Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 337. 1898.

[6] Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 433, 1893 und Rose, ibid. **15**, 111, 1894.

[7] Schenck, Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten, Marburg 1897, S. 23.

»Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung hängt auf das engste zusammen mit der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände; diese gilt natürlich nur für isotrope Flüssigkeiten. Eine Zustandsgleichung für die anisotropen Flüssigkeiten besitzen wir bis jetzt noch nicht, eine Übertragung der van der Waalsschen Gleichung auf dieselben ist nicht zulässig, indes bietet die Vergleichung der molekularen Oberflächenenergie der beiden Flüssigkeitsarten ein gewisses Interesse, und ich glaube zu dem Schlusse berechtigt zu sein: »Zeigen die molekularen Oberflächenenergien der beiden Flüssigkeitsarten, sowie ihre Temperaturkoeffizienten keine erheblichen Differenzen, so können auch die Molekulargewichte in den beiden Phasen nicht beträchtlich voneinander abweichen.«

Ich halte diesen Schluß schon deshalb für unberechtigt, weil, wie im folgenden gezeigt wird, die van der Waalssche Zustandsgleichung wahrscheinlich nicht einmal für isotrope Flüssigkeiten gültig ist.

Ebenso wie die Löslichkeit eines Körpers durch Druck geändert wird, muß natürlich, wie es ja auch tatsächlich stattfindet, der Druck einen den Volumenänderungen entsprechenden Einfluß auf die Schmelztemperatur haben und auf die molekulare Konstitution des Schmelzflusses. Wäre dieser molekular identisch mit dem festen Zustand, so könnte man an die Möglichkeit denken, durch genügende Verstärkung des Druckes schließlich eine Art kritische Temperatur zu erreichen, bei welcher kontinuierlicher Übergang des flüssigen in den festen Zustand stattfindet und umgekehrt[1].

Tatsächlich ist eine solche bis jetzt nicht beobachtet worden und nach unserer Annahme der molekularen Verschiedenheit der beiden Zustände überhaupt unmöglich, insofern sich die Flüssigkeit in den festen Kristallen nicht auflösen kann.

Weinstein[2] meint, daß »es nicht recht klar und vorstellbar ist, wie die Eigenschaften des flüssigen Zustandes mit denen des festen gleich werden sollen, trotz der Angaben von O. Lehmann, wonach ‚flüssige Kristalle' tatsächlich vorhanden sein sollen.«

Ostwald hoffte sie bei den flüssigen Kristallen tatsächlich konstatieren zu können, wo allerdings die Umstände sehr günstig lägen. Er schreibt darüber[3]:

»Mir scheint die angemessenste Auffassung dieser merkwürdigen Verhältnisse die zu sein, daß wir es mit Stoffen zu tun haben, welche schon bei gewöhnlichem Drucke ihrem kritischen Punkte sehr nahe kommen. Deshalb ist der größte Teil der Unterschiede zwischen fest und flüssig bereits geschwunden, und der geringe Betrag der Volumen- und Wärmeänderung beim Schmelzen läßt erwarten, daß man durch verhältnismäßig geringe Drucksteigerungen in das stetige Gebiet wird gelangen können.

Als Kennzeichen dafür müßte die Doppelbrechung durch Druck stetig kleiner werden und beim Überschreiten des kritischen Druckes verschwinden.«

Die auf seine Veranlassung ausgeführten Versuche von Hulett[4] haben indes ein durchaus negatives Resultat ergeben.

Bei Azoxyphenetol könnte schätzungsweise der nächstliegende kritische Punkt bei einem negativen Druck von einigen 1000 Atmosphären liegen. Für Azoxyanisol beträgt beim Druck 300 Atm. die Breite des Gebietes flüssiger Kristalle 22,5 1°, beim Druck 0 Atm. 17,5°, beim Druck — 1500 wäre sie gleich Null. Für Azoxyphenetol beträgt sie bei 300 Atm. 33,77°; bei 0 Atm. 29,52°.

Auch diese Ergebnisse sprechen dafür, daß das Schmelzen der enantiotropen Umwandlung bei polymorphen Körpern nicht nur äußerlich ähnlich, sondern dem Wesen nach verwandt ist, d. h. daß der Schmelzfluß zum festen Stoff im Verhältnis der Enantiotropie steht, und somit beide nicht lediglich durch die Art der Aggregation der Moleküle, sondern durch die Beschaffenheit der Moleküle selbst unterschieden sein müssen, wie dies nach dem optischen Verhalten und auch nach dem zu schließen ist, was hierüber aus dem Verhalten der flüssigen Kristalle zu entnehmen ist, insbesondere aus der Unabhängigkeit ihrer Löslichkeit usw. von der Struktur.

Wie man sich nach Quinckes Schaumtheorie der Kristalle (vgl. S. 119), durch welche sich auch das Verhalten der flüssigen Kristalle erklären soll[5], den Schmelz- und Erstarrungsprozeß zu deuten hat, bleibt durchaus unklar. Man kann darin wohl einen weiteren Beweis gegen diese Theorie sehen.

---

[1] Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 821, 1888; Heydweiller, Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand, Wied. Ann. **64**, 725, 1898 und Kamerlingh Onnes, Beibl. **28**, 407, 1904.

[2] Weinstein, Thermodynamik, Braunschweig 1903, Bd. II, 257.

[3] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. Bd. 2, 2. Teil, 393.

[4] Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 629, 1899.

[5] Quincke, Ann. d. Phys. **13**, 234, 1904.

V. Amorphie.

1. Definition.

Die nachgewiesene Existenz plastischer, fließender und flüssiger Kristalle steht auch im Widerspruch mit der üblichen Auffassung der Struktur amorpher Körper (vgl. S. 9).

Wären, wie es die Theorie der Polymorphie und Amorphie annimmt, die Eigenschaften eines Stoffs von der Art der Aggregation der Moleküle abhängig, so müßte an den Enden der Symmetrieachse eines Kristalltropfens, wo die Moleküle in konzentrischen Kreisen angeordnet sind, z. B. die Löslichkeit eine andere sein als an äquatorialen Punkten, d. h. der Tropfen könnte in gesättigter Lösung durchaus nicht im Gleichgewicht sein, er müßte sich z. B. an jenen beiden Polen beständig lösen, an anderen Stellen dagegen wachsen, und da die Oberflächenspannung die Kugelgestalt aufrecht zu erhalten sucht, sich in beständiger wirbelnder Bewegung befinden, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widerspricht. Ich halte es hierdurch für erwiesen, daß es keinen Polymorphismus im Sinne der von allen Lehrbüchern angenommenen Theorie geben kann, daß nicht die Art der Aggregation der Moleküle die Eigenschaften eines Stoffs bestimmt, sondern deren Konstitution, daß man also genötigt ist zu erklären: »Kein Stoff kann in mehreren polymorphen Modifikationen auftreten; kein Stoff besitzt eine kristallisierte und eine amorphe Modifikation; kein Stoff besitzt drei Aggregatzustände.« Alle diese sogenannten Modifikationen sind vielmehr stofflich, d. h. durch die Beschaffenheit ihre Moleküle verschieden.

Im Widerspruch mit der üblichen Vorstellung von der Struktur amorpher Körper steht auch die insbesondere bei fließenden und flüssigen Kristallen nachgewiesene Erscheinung der spontanen und erzwungenen Homöotropie (vgl. S. 21, 35 und 36). Das Bestreben plastisch deformierter Kristalle sich selbst überlassen, ihre normale Struktur wieder herzustellen, läßt unmöglich erscheinen, daß ein unregelmäßiges Molekularaggregat, als welches die alte Theorie amorphe Körper betrachtet, eine stabile Form der Materie sein könnte, denn es müßte von selbst allmählich in den kristallisierten Zustand übergehen. Mindestens müßte es möglich sein, einen amorphen Körper durch fortgesetzte Deformation in bestimmter Richtung nach und nach in einen Kristall umzuwandeln.

Was den Begriff der Amorphie anbelangt, so war er, ebenso wie der der Polymorphie, in früheren Zeiten ein sehr schwankender. Auch hier haben zuerst die mikroskopischen Untersuchungen Klarheit geschaffen, was man am besten erkennt aus dem Widerspruch, der sich gegen den von mir aufgestellten Satz, amorphe Körper könnten nicht wachsen wie Kristalle, erhoben hat[1] (vgl. S. 135).

In den älteren Lehrbüchern der Physik ist der Begriff der Amorphie meist nicht besonders erwähnt. Man hielt den amorphen Zustand für den Normalzustand der festen Körper, den kristallisierten für einen Ausnahmezustand, der nur unter besonders günstigen Verhältnissen auftritt, z. B. bei ungestörter Ausscheidung, bei geeigneter Stärke der Molekularkräfte usw. Kristalle wurden deshalb in das Gebiet der Mineralogie verwiesen, die in der Physik zu betrachtenden festen Körper wurden, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, als selbstverständlich amorph angenommen.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen kristallisierten und amorphen Körpern wurde übrigens, wie S. 9 gezeigt, nicht angenommen, Kristalle waren nur Kuriosa, bei welchen die Moleküle infolge günstiger Umstände bei der Bildung sich, anstatt ungeordnet, mehr oder minder regelmäßig zusammengelagert haben.

Der Autor des Wortes Amorphie, Fuchs[2], äußert sich darüber:

»Es hat sich bei den Mineralogen und Chemikern allmählich die Ansicht ausgebildet, daß die festen unorganischen Körper alle kristallinisch gebildet seien, und daß diejenigen, bei welchen man nichts von Kristallisation wahrnehmen kann — die sogenannten dichten oder kompakten Mineralien — als Aggregate von höchst kleinen, der Wahrnehmung sich entziehenden Kristallen oder gleichsam Kristallkeimen betrachtet werden müssen. . . .

Allein nicht allgemein gültig ist diese Ansicht; nicht alle dichten Massen lassen sich als solche Aggregate betrachten; nicht bei allen zeigt sich ein solcher Zusammenhang mit kristallinischen Gebilden; es gibt mehrere, bei welchen die Kristallisation spurlos vorübergegangen ist, und die daher gestaltlose oder amorphe Körper genannt werden können. . . .

Noch nie hat man den Opal mit äußeren Kristallflächen versehen angetroffen, und sein Inneres ist so

[1] Dieser Satz ist, wie das Zitat der Arbeit Guthries auf S. 182 zeigt, allerdings nicht zum ersten Male von mir aufgestellt worden; die reichliche Gelegenheit zur Beobachtung amorpher Körper, wie sie sich bei Untersuchungen mittels des Kristallisationsmikroskops bietet, war aber doch wesentlich für das klare Erfassen des Begriffs.

[2] J. N. Fuchs, Schweigg. Journ. 67 (3. Reihe 7) 418, 1833.

beschaffen, daß man bei Betrachtung desselben nicht auf den Gedanken kommen kann, es sei darin auch nur der geringste Keim von Kristallisation vorhanden. Sein glatter und glänzender Bruch und überhaupt sein ganzer Habitus läßt diesen Gedanken nicht aufkommen, indem dieser Körper, wenn er nicht zufällig zerklüftet ist, ein Kontinuum von gleichem Zusammenhange nach allen Richtungen darstellt, so daß er in dieser Hinsicht mit den tropfbaren Flüssigkeiten zu vergleichen ist, bei welchen man sich nichts Kristallinisches vorstellen kann[1], wenn man sie in Gedanken auch bis in die feinsten Teile verfolgt[2].

Aus der Vergleichung des Opals und Quarzes miteinander geht das allgemein wichtige Resultat hervor, daß das nämliche materielle Substrat — hier Kieselerde — bald gestaltet, bald gestaltlos (amorph) auftreten und dabei, abgesehen von der Form sich mit auffallend verschiedenen Eigenschaften bekleiden kann. Ich halte dieses Verhältnis nicht für minder beachtungswürdig, als den Dimorphismus, oder das Auftreten der nämlichen Substanz in zweierlei Formen, umso mehr, da der Amorphismus, wie ich nachher zeigen werde, gar keine seltene Erscheinung ist. Wir müssen demnach zwei Zustände des Starren unterscheiden, den des Gestalteten und des Gestaltlosen und dürfen Erstarren und Kristallisieren nicht für eins halten. Sehr viele Körper kennen wir nur im gestalteten, manche nur im gestaltlosen Zustande; viele lassen sich in beide Zustände versetzen. Von manchen, besonders von den pulverigen, können wir nicht bestimmt sagen, ob sie diesem oder jenem angehören. Gestaltlose Körper entstehen sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege. Alle, so verschieden sie auch in Hinsicht des materiellen Substrates sind, haben, wie alle Flüssigkeiten, beinahe gleiches Aussehen, sie mögen auf diesem oder jenem Wege entstanden sein. Alle besitzen nur einfache Strahlenbrechung. Die Bildung gestalteter Körper wird schon seit langer Zeit Kristallisation genannt; bei der Erzeugung gestaltloser Körper kann man die Verglasung (vitrificatio) unterscheiden, wenn sie auf trockenem und die Gerinnung (coagulatio), wenn sie auf nassem Wege entstehen. Es sind dies auch schon längst übliche Ausdrücke, es wurden aber damit keine richtigen und klaren Begriffe verbunden. Der Opal ist ein durch Koagulation entstandener Körper und wird öfters noch ganz weich auf seiner Lagerstätte angetroffen. . . .

Vor allem verdient als ein völlig gestaltloser Körper das gemeine Glas genannt zu werden; es läßt sich daran ebenso wenig, wie an dem Opal eine Spur von Kristallisation wahrnehmen, mit welchem es auch die einfache Strahlenbrechung gemein hat. Das meiste Glas ist jedoch auch fähig, zu kristallisieren und bildet dann gewöhnlich eine kristallinische Masse, welche nicht durchsichtig, sondern nur mehr oder weniger durchscheinend ist, weil sie aus einem Haufwerk von unzählig vielen kleinen Kristallen besteht. Ich brauche hierbei nur an das sogenannte Réaumursche Porzellan zu erinnern. . . .

Von verglasten Mineralien verdienen vorzüglich angeführt zu werden: Obsidian, Bimsstein, Pechstein und Perlstein, und ich nehme keinen Anstand, dazu auch den Leucit zu rechnen. Dieser Körper, welcher einer Form des tesseralen Kristallsystems seinen Namen gegeben hat, ist in meinen Augen kein Kristall, sondern sozusagen nur ein Kristallmodell — zwar von Kristallflächen eingeschlossen, aber gestaltlos und gleichartig im Inneren. Wegen seiner Feuerfestigkeit konnte er im vulkanischen Feuer seinen regelmäßigen äußeren Umriß beibehalten, während die Form der kleinsten Teile und somit die kristallinische Struktur verloren ging. . . .

Auf keinen Fall kann die amorphe Erstarrung als eine bloße mechanische Veränderung, wie z. B. Pulverisierung der Körper ist, betrachtet werden. Der in das feinste Pulver verwandelte Quarz ist noch Quarz und so der Opal; und jener läßt sich durch Zermalmung, könnte man auch das Pulver ohne Schmelzung wieder zu einem Ganzen vereinigen, nicht in diesen verwandeln. Man würde dadurch nur eine hornsteinartige Masse, aber keinen Opal erhalten. So kann man den Diamant — den gestalteten Kohlenstoff — durch Pulverisieren nicht in Lampenschwarz — in den formlosen Kohlenstoff, so dadurch den Saphir nicht in Tonerde umwandeln usw. Kurz durch mechanische Kräfte lassen sich die Körper ebenso wenig entstalten als gestalten; das eine wie das andere kann nur durch Aufregung der inneren Kräfte der Körper, nur durch einen chemischen Prozeß geschehen. . . .

Die amorphen festen Körpen haben auch in der Tat, abgesehen von der Starrheit, sehr viel Ähnliches mit den Flüssigkeiten, und ich würde sie auch starre Flüssigkeiten nennen, wenn es nicht nach unseren gegenwärtigen Begriffen eine contradictio in adjecto wäre[3].«

Insofern man der Ansicht war, daß sich die amorphen Körper von den kristallisierten lediglich dadurch unterscheiden, daß ihre Moleküle unregelmäßig angeordnet sind, konnte man sie der Kristallstrukturtheorie gemäß auch als dimorphe Modifikationen auffassen.

C. Fr. Naumann[4] äußert sich hierüber:

[1] Daß einmal flüssige Kristalle entdeckt würden, hielt Fuchs hiernach für unmöglich.

[2] Den kohärentesten Opal würde wahrscheinlich die geschmolzene Kieselerde abgeben. (Anmerkung von Fuchs.)

[3] Vgl. hierzu das auf S. 2 Gesagte.

[4] C. Fr. Naumann, Elemente der Mineralogie. 7. Aufl. 1868.

»Dimorphismus ist die Fähigkeit einer und derselben Substanz, in den Formen zweierlei wesentlich verschiedener Kristallreihen zu kristallisieren. Mit dieser Verschiedenheit des morphologischen Charakters tritt aber auch zugleich eine Verschiedenheit der physischen Eigenschaften ein, so daß das ganze Wesen ein durchaus verschiedenes Gepräge zeigt, und man noch besser sagen könnte, der Dimorphismus sei die Fähigkeit einer und derselben Substanz, zweierlei wesentlich verschiedene Körper darzustellen, wodurch die amorphen Vorkommnisse zugleich mit erfaßt werden.«

Eine ähnliche Auffassung findet sich auch bei Gmelin-Kraut[1] ausgesprochen. Es heißt dort:

»Bei den durch Dimorphie und Amorphie bewirkten Verschiedenheiten der Verbindungen wurde angenommen, die zusammengesetzten Atome haben immer dieselbe Beschaffenheit, und es hänge nur von der Art ab, wie sich diese aneinander lagern, ob bald dieser, bald jener kristallinische oder ob amorpher Zustand eintrete. Hiermit hängt zusammen, daß diese dimorphen und amorphen Zustände auch bei einfachen Stoffen vorkommen, da auch einfache Atome, gleich den zusammengesetzten, sich auf verschiedene Weise aneinander lagern können, und daß diese verschiedenen Zustände (bis auf einige noch genauer zu prüfende Ausnahmen) gehoben werden durch Schmelzung, Verdampfung oder Auflösung des festen Körpers, wo es dann von den Umständen abhängt, in welchem Zustande er dann wieder feste Gestalt annimmt.«

Man hat sogar angenommen, daß Kristalle in ganz derselben Weise und aus gleichen Ursachen wie beim Übergang in eine dimorphe Modifikation auch in den amorphen Zustand übergehen könnten. So ist z. B. Wöhler[2] der Meinung, daß sich kristallisierte arsenige Säure durch Erhitzung direkt in den amorphen Zustand überführen lasse und erst bei noch höherer Temperatur schmelze.

In gleicher Weise nahm Rodwell[3] an, daß, wie schon oben beschrieben, Jodsilber beim Erhitzen plötzlich in eine zähflüssige amorphe Modifikation übergehen könne, welche sich beim Abkühlen wieder in die gewöhnliche kristallisierte Modifikation zurückverwandle.

Insofern man sich die amorphen Körper als unregelmäßige Molekularaggregate dachte, lag es ferner nahe, dieselben den inhomogenen Kristallen, z. B. den Sphärokristallen verwandt zu betrachten.

So ist z. B. Bombicci[4] der Ansicht, die radial-faserigen und konzentrisch-schaligen Mineralien bildeten einen Übergang zwischen Flüssigkeiten und regulär kristallisierten Körpern.

Mousson[5] äußert sich:

»Durchgeht man die vielfachen Formen der festen Körper, die in der Natur selbständig sich bilden, so verraten die einen eine Tendenz zur Kugel, die anderen zu ebenbegrenzten Kristallen. Jene sind der Ausdruck einer unbestimmten Anziehung, die alle Teilchen möglichst nahe zusammenzurücken strebt, diese einer besonderen Kraft, welche sie auf bestimmte gesetzmäßige Weise vereinigt. In Übereinstimmung damit haben die gerundeten Formen meist keine durchgehende innere Struktur, alle Richtungen des Inneren sind gleichartig, und dies deutet auf eine ordnungslose Stellung und Anhäufung der Teilchen, wie bei den Flüssigkeiten; die Kristalle dagegen haben eine innere Struktur, nach verschiedenen Richtungen gesetzmäßige Unterschiede der Beschaffenheit, also eine durchgreifend bestimmte Stellung und Anordnung der Teilchen.

Jene Massen heißen amorphe, diese kristallinische.

Amorphe Körper bilden sich, wenn größere Mengen beweglicher Teilchen gemeinsam zu schnell fest werden, als daß das enge Spiel der Kohäsionskräfte einen bestimmenden Einfluß auf die Gesamtform ausüben könnte; oder wenn ein Gemenge chemisch verschiedener Teilchen fest wird, ohne daß die Kräfte der einzelnen Substanzen zur Geltung gelangen. Hinwieder entstehen Kristalle (wenigstens ein kristallinisches Korn oder kristallinischer Staub), wenn chemisch gleichartige Teilchen ungestört nacheinander sich vereinigen, wobei Teil um Teil von den Kohäsionskräften ergriffen in die stabilste Stellung gebracht und dem schon gebildeten festen Kerne angeschlossen wird. In der äußeren Form und inneren Struktur muß sich notwendig der besondere Charakter der Teilchen und ihrer Kräfte aussprechen.

Es gibt jedoch Fälle, wo selbst gleichartige Teilchen nicht kristallisieren. Graham nennt sie Kolloidsubstanzen, weil die ordnenden Kräfte zu schwach wirken, um sich unter gewöhnlichen Umständen geltend zu machen. Statt durch eine plötzliche Umstellung aus dem beweglichen Zustand in den festen überzugehen, verfesten sie sich (meist durch Entfernung des Auflösungsmittels) allmählich, ohne den amorphen Zustand zu verlassen. Dies Verhalten

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch d. Chem. Heidelberg 1877.
[2] Wöhler, Pogg. Ann. 54. 260, 1841.
[3] Rodwell, Chem. News, 31. 4. 1875 und 30. 288, 1874.
[4] Bombicci, Mem. Acc. Bologna (3) 9. 1. 1878; Beibl. 2. 683, 1878.
[5] Mousson, Physik auf Grundlage der Erfahrung I, 254. 1879.

zeigen die meisten organischen Stoffe von eiweiß-gummi-gallertartigem oder von schleimigem oder leimigem Ansehen.«

Brauns[1] gibt seiner Ansicht in folgenden Worten Ausdruck:

»Geht eine Verbindung aus dem flüssigen Zustand, sei es aus Schmelzfluß oder aus einer Lösung in den festen über, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen; entweder wird die Flüssigkeit inhomogen, indem sich in ihr feste Körperchen ausscheiden, die bei längerer Berührung mit ihr sich vergrößern, oder sie bleibt homogen und wird gewissermaßen als Flüssigkeit fest. Körper, die in dieser Weise allmählich und ohne inhomogen zu werden aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, unterscheiden sich in vielen Punkten von den ersteren, besonders auffallend durch ihre Formlosigkeit, sie heißen deswegen amorphe.

»Stellen wir uns vor, daß die Körper aus irgendwie beschaffenen kleinsten Teilchen bestehen, so müssen wir sagen, diese sind in amorphen Körpern richtungslos, wie in einer Flüssigkeit vereinigt, und ein amorpher Körper unterscheidet sich von der Flüssigkeit nur durch den größeren Widerstand, den er einer Formveränderung entgegensetzt[2].

Amorphe Körper bilden sich durch allmähliches Eintrocknen (Opal aus Kieselgallerte), durch plötzliche Abkühlung einer geschmolzenen Masse (Schwefel, Glas) oder wohl auch durch Quellung (infolge von Wasseraufnahme) eines vorher vorhandenen Minerals (Webskyit aus Serpentin) und durch molekulare Umlagerung aus kristallisierten Körpern. Im ersten und dritten Fall sind sie wasserhaltig und heißen wohl auch porodin, im zweiten Fall sind sie wasserarm oder wasserfrei und heißen hyalin.«

Diese Zusammenstellung von Äußerungen läßt erkennen, daß man unter der Bezeichnung amorphe Körper ganz verschiedenartige Zustände zusammengefaßt hat, die durchaus nicht zueinander passen.

Vor allem müssen die gallertartigen Körper (nach Grahams Vorgang auch Gel genannt) ausgeschieden werden, da sie überhaupt keine einheitlichen festen Körper sind, sondern schwammige Gerüste eines festen, entweder kristallisierten oder amorphen Niederschlags[3], dessen Poren von flüssiger Substanz erfüllt sind.

Auf derartige Konstitution kann geschlossen werden daraus, daß sie nicht wie die homogenen amorphen Körper allmählich aus dem flüssigen Zustand hervorgehen, sondern plötzlich durch »Gerinnen«, und daß die starken elastischen Nachwirkungserscheinungen, sowie die Eigentümlichkeit, in gespanntem Zustande bei Erwärmung sich in der Richtung des Zuges zusammenzuziehen, sich nur auf diese Weise erklären lassen[4].

Bütschli[5] konnte in einigen Fällen die Wabenstruktur, wie er sie nennt, mit Hilfe starker mikroskopischer Vergrößerungen direkt nachweisen.

Quincke[6] überzeugte sich von der Schwammstruktur der Kieselsäuregallerten dadurch, daß die Oberfläche, wenn auch scheinbar eben, wie ein japanischer Spiegel wirkte.

Nach van Bemmelen[7] wären die Gallerten im ersten Moment ihrer Bildung als Schäume aus zwei Flüssigkeiten von verschiedener Viskosität zu betrachten. Es entstehen zunächst, wie bei Bildung eines amorphen Niederschlags, kleine Tröpfchen (Globuliten), die allmählich hart werden und sich miteinander vereinigen.

Nach Rinne kann das Gerüst der festen Partikelchen von gallertartiger Kieselsäure infolge der richtenden Wirkung von Kristallmolekülen, speziell bei der Bildung von Zeolithen, sogar regelmäßige Struktur annehmen und infolgedessen einheitliche Doppelbrechung zeigen. Er schreibt hierüber[8]:

»Macht man sich ein Sinnbild von diesen Vorgängen, so läßt sich sagen, daß die Salzsäure, indem sie aus den Bauteilen alle basischen Bestandteile herauslöst und nur Kieselsäure bestehen läßt, das Kristallgebäude des Zeoliths lockert. Diese Lockerung des Gefüges kann zu einer derartigen Schwächung des Baues führen, daß ein bedeutendes Erweichen und ein Verfließen des mit Wasser sich sättigenden Gebildes statt hat, wie man es eben z. B. im Falle des Natroliths oder Analcims beobachtet, die Kieselgallerte liefern. Anderenfalls ist diese Schwächung nicht so bedeutend, daß solch freiwilliges Zerfließen vor sich geht, ja die Standfähigkeit des aus dem Zeolithgebäude

[1] Brauns, Chem. Mineralogie, Leipzig 1896.

[2] Vergl. dagegen auch L. Wulff, Versuch einer Strukturtheorie der nicht kristallisierten Substanzen, Zeitschr. f. Kryst. 18, 174, 1891.

[3] Wie sich solche amorphe Niederschläge bilden aus Tröpfchenniederschlägen (Globuliten), die allmählich infolge fortgesetzter Entziehung des Lösungsmittels amorph erstarren, habe ich in der ersten Arbeit (Zeitschr. f. Kryst. 1, 466, 1877) eingehend dargelegt.

[4] O. Lehmann, Molekularphysik I, 525, 1888; Cantone u. Contino, Beibl. 25, 176, 1901; Müller, Theorie der Kolloide, Leipzig 1903, S. 46.

[5] Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898. Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten, Heidelberg, 1900.

[6] Quincke, Ann. d. Phys. 7, 631, 701, 1902 und 9, 807, 1902.

[7] van Bemmelen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 14, 1898, Beibl. 23, 85, 1899.

[8] F. Rinne, Centralbl. f. Min. 19, 595, 1902.

abgeleiteten Kieselsäurebaues ist, wie besonders Heulandit, Brewsterit, Desmin, auch Harmatom zeigen, oft noch recht bedeutend. . . .

Beim Überblick der erwähnten Verhältnisse ergibt sich, daß die Umwandlung von Zeolithen in Kieselsäure zum Teil, so bei Natrolith und Analcim, ein Produkt ohne bestimmte Form liefert. Es übt keine Wirkung auf das polarisierte Licht aus, weil für das Bestehen von Doppelbrechung maßgebende Richtungsunterschiede in ihm als kolloidaler Substanz nicht vorhanden sind. Andererseits liefern Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom unter Erhaltung der Kristallform Kieselsäure (bezw. nach dem Glühen SiO_2), der man auf Grund der beobachteten optischen Verhältnisse gesetzmäßige Richtungsunterschiede zuschreiben muß.

Zur Erklärung erscheinen die Tatsachen von Bedeutung, daß die unter dem Einfluß von Salzsäure aus den erwähnten Zeolithen entstandenen SiO_2-Teilchen Reste der Silikatteilchen der ursprünglichen Minerals sind, und ferner, daß der Zusammenhalt dieser Restteilchen noch gut gewahrt ist. Hiernach erscheint das Bestehen einer für optische Richtungsunterschiede maßgebenden Struktur in diesen künstlichen Pseudomorphosen auch wohl verständlich, ebenso der Umstand, daß die optischen Eigenschaften des Produktes die erwähnten Anklänge an die Verhältnisse des Ausgangsmaterials zeigen. Unter sich weichen die Kieselpräparate in ihrem Aufbau nicht unwesentlich voneinander ab, je nachdem z. B. Heulandit, Brewsterit oder Desmin das Ausgangsmaterial war. Also liegt hier der sehr bemerkenswerte Fall vor, daß die nämliche Substanz (SiO_2) verschiedene physikalische Eigenschaften aufweist, je nach ihrer Herstellung aus verschiedenen Körpern.«

Ein anderer Umstand, welcher auf die Schwammnatur der Gallerten hinweist, ist die Tatsache, daß die Diffusion von kristallinischen Farbstoffen in diesen Körpern fast mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie in Wasser[1].

Daß kolloidale Farbstoffe nicht mit gleicher Leichtigkeit diffundieren wie in Wasser, dürfte auf Adsorptionsvorgängen beruhen (vgl. S. 177, Färbung von Hydrophan), wie z. B. auch in den Kapillarspalten kristallinischen weißen Marmors verschiedene Farbstoffe bis zu verschiedener Tiefe eindringen.

Nach Dr. R. Weber in Berlin kann man weißen Marmor mit alkoholischem Eisenchlorid gelb färben. In kalten Marmor dringt die Farbe nur wenig ein, in die tieferen Schichten dringt nur Alkohol. Wird der Marmor mäßig erhitzt, so dringt die Farbe leicht 2 mm und darüber ein. Wird der gefärbte Marmor mit Wasser behandelt, so scheidet sich fein zerteiltes von den Marmorpartikeln mechanisch nicht trennbares Eisenoxyd aus. Wässerige Farblösungen dringen in Marmor nicht ein, im allgemeinen ebenso wässerige Salzlösungen; merkwürdigerweise werden aber 12 mm starke sehr dichte Marmorplatten von einer Lösung übermangsauren Kalis nach 24 Stunden fast ganz durchtränkt. Zum Gelbfärben eignet sich eine Lösung von Auripigment (Operment) in Ammoniak. Auch wird Auramingelb in Spiritus benutzt. Zu brauner Färbung dient alkoholische Tinktur von gelbem Katechu. Zur Schwarzfärbung eignet sich besonders eine Lösung von Nigrosin in Wachs. Von Anilinfarben eignen sich nur diejenigen, welche in Öl löslich sind.

Auch das allgemein bekannte Färben von Achat, wobei die verschiedenen Schichten den Farbstoff in verschiedenem Maße aufnehmen, wäre hier zu erwähnen. Jedenfalls geht aus alledem deutlich hervor, daß die Gallerten als inhomogene Körper von den einheitlichen amorphen Stoffen, welche durch allmähliche Erstarrung, nicht plötzliche Gerinnung, aus flüssigen Körpern entstehen, streng geschieden werden müssen, wenn auch Fälle vorkommen mögen, in welchen beide Prozesse zugleich stattfinden und deshalb schwer voneinander getrennt werden können. Ein derartiger kompliziert gebauter Körper ist vielleicht der Bernstein. Dieser läßt sich mit Drachenblut, Alizarin, Purpurin und Indigo färben, indem man diese Farbstoffe in Leinöl auflöst, dieses gegen 200° erhitzt und das zu färbende Stück Bernstein einhängt[2].

Dem Bernstein ähnliche Massen lassen sich nach Kronstein auch aus Leinöl gewinnen, und zwar unter plötzlichem Gerinnen[3]. Nach einer persönlichen Mitteilung des Herrn Dr. Kronstein erfolgt die Erstarrung so rasch, daß sogar auf der Oberfläche (vermutlich durch Kontaktbewegung) gebildete Wellen erhalten bleiben.

Eine eigentümliche Auffassung beschreibt Meyer[4]:

Die nichtkristallinischen festen, also die amorphen Körper, haben in Bezug auf ihre Festigkeit sehr verschiedene Eigenschaften; einige sind bei gleicher oder ähnlicher Dichte sehr fest und brüchig, spröde, andere fest,

[1] Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 555, 1888, Leduc, Beibl. **25**, 790, 1901; Calugareanu und Henri, Compt. rend. soc. biol. 377, 1901. Quincke, Sitzber. Berl. Akad. 7, 263, 1904, sagt: »Die geschlossenen Schaumkammern einer Gallerte können nur ihr Volumen vermehren und aufquellen, wenn das Wasser durch die flüssigen Kammerwände nach dem Inneren der Schaumkammern diffundiert: feste Wände lassen kein Wasser hindurch und brechen bei mäßiger Volumenvermehrung des Inhalts der Schaumkammern.«

[2] Badische Gewerbezeitung **35**, 394. 1902.

[3] Hierauf beruhen die eigentümlichen wertvollen Eigenschaften des Elektra-Lacks, welcher von der Gesellschaft für elektrische Industrie in Karlsruhe hergestellt wird.

[4] W. Meyer, Die Naturkräfte, Leipzig, 1903, S. 552.

aber deutlich elastisch, wieder andere biegsam, geschmeidig. Diese Verschiedenartigkeit ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß diese Stoffe Gemische von kolloidaler und kristallinischer Substanz sind. Die Brüchigkeit spricht hauptsächlich für einen kristallinischen Charakter; auch die Bruchstellen bei vielen solchen Körpern verraten deutlich kristallinische Struktur. Die biegsamen Körper, z. B. Blei, beständen nach dieser Theorie aus einem kolloidalen Zellgewebe, in welchem flüssiges Blei festgehalten wird. Daß dieses auch unter seinem Schmelzpunkt noch flüssig bleibt, erklärt sich daraus, daß durch den starken Druck, dem das Blei durch die Kapillarität in dem Gewebe ausgesetzt ist, sein Schmelzpunkt erniedrigt wird[1]. Bei noch anderen Stoffen mag der kolloidale Teil der Substanz vorherrschen; diese bleiben trotz ihrer großen Dichte elastisch, wie Stahl und andere Metalle.«

Nach Quincke[2] wäre auch dem Glas Schaumstruktur (ebenso wie Kristallen? [vgl. S. 119]) zuzuschreiben:

»Wahrscheinlich besteht das Glas aus aneinander hängenden Schaumwänden, die eine andere Substanz einhüllen. Zerstoßenes Glas reagiert bei Gegenwart von Wasser alkalisch, indem ein Teil der Schaumwände gesprengt und der Inhalt der Schaumzellen teilweise gelöst wird.

Die Annahme von Schaumzellen im Glase stimmt mit der Beobachtung von Muraoka, daß an einem Riß die Glasfläche gehoben ist, indem die Spannung der Schaumwände die Glasmasse normal zum Riß nach beiden Seiten vom Riß fortzieht. Ferner mit der Erscheinung, daß mehrere Glasplatten zu einer einzigen Glasplatte zusammenfließen, wenn sie sich in frisch polierten reinen Flächen berühren.«

Jedenfalls läßt sich durch aufgebrachtes Chlorsilber bekanntlich Glas gelb farben, ohne daß man es bis zum Schmelzen erhitzt, der Farbstoff muß also durch Diffusion eingedrungen sein[3].

Sicher ist auch, daß in Gläsern, wenigstens bei höherer Temperatur, freie Ionen enthalten sind, da sie elektrolytisch zu leiten vermögen, und die Verminderung des Leitungsvermögens mit sinkender Temperatur mag zum Teil auf Verminderung der Ionenzahl, zum Teil auf Erhöhung des Reibungswiderstandes beruhen[4].

Die Wanderung von Ionen in fast starren amorphen Körpern geht auch hervor aus meinen Beobachtungen über elektrische Diffusion[5] in amorphem, mit Kongorot gefärbtem Zucker. In dünnen Lösungen geht von der positiven Elektrode ein blauer Hof aus (Fig. 459) mit scharfen zuweilen eingebuchteten Konturen, welcher sich immer weiter ausbreitet, bis er etwa in der Mitte zwischen den Elektroden mit einem von der Kathode kommenden unsichtbaren Hof zusammentrifft, worauf dort zunächst ein blauvioletter Niederschlag mit farblosem Saum entsteht



Fig. 458.

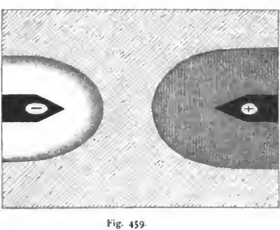


Fig. 459.

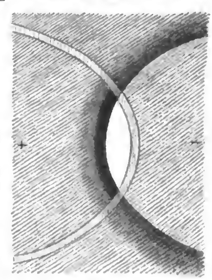


Fig. 460.

(Fig. 460) und sodann Wirbelbewegung, wie sie Fig. 458 andeutet. Bei großer Zähigkeit des Zuckers mußten Spannungen bis zu 10000 Volt aufgewendet werden, um merkliches Fortschreiten der Hofe zu bewirken. Die Ein-

[1] Ähnliche, mit der Thermodynamik in Widerspruch stehende Auffassungen finden sich in der Abhandlung von W. Spring, Bull. Acad. Belg. 1903, 1066.

[2] Quincke, Ann. d. Phys. 7, 733, 1902.

[3] Siehe Wetzel, Die Bearbeitung von Glaskörpern, Wien, 1901, S. 123.

[4] Siehe Warburg, Wied. Ann. 21, 644, 1884; 40, 1, 1890 und O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen. 1898, S. 123.

[5] O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle a.S., 1898, S. 121.

buchtungen der Umrisse nahmen dabei an Zahl und Tiefe derart zu, daß an Stelle eines zusammenhängenden Hofes wie bei leichtflüssigen Lösungen eine Art Strahlenbüschel entstand.

Wenn aber Quinckes Ansicht zutreffend wäre, daß sowohl Gläser wie Kristalle nur Schäume sind, wodurch wäre dann die Verschiedenheit der Eigenschaften im amorphen und kristallisierten Zustand zu erklären? Meines Wissens hat sich Quincke hierüber nirgends ausgesprochen.

Nach all diesen Ausführungen glaube ich, daß es gerechtfertigt ist, die Gallerten von den eigentlichen amorphen Körpern zu trennen.

Eine andere Klasse von Körpern, die nach meiner Ansicht unrechtmäßigerweise zu den amorphen gerechnet werden, sind die nach mineralogischer Bezeichnungsweise »dichten« Kristallaggregate.

Frankenheim[1] sagt:

»In strengem Sinn, genommen gibt es keine anderen amorphen Körper als die flussigen und gasformigen; alle starren Körper sind auch kristallinisch.«

»Das Ganze mag amorph erscheinen, aber dennoch bestehen die Gläser, wie die Körper mit zusammengesetztem Gefüge und wie Fett und Harz aus kleinen, aber im Vergleich zu der Größe der Moleküle, wie die Atomentheorie sie verlangt, immer noch »sehr großen »kristallinischen Teilen.« ...

Ähnlich äußert sich Groth[2]:

»Die Entstehung eines Kristalls ist nur dann möglich, wenn den Molekülen eine gewisse, wenn auch noch so kleine Zeit zur Verfügung steht, um jene Drehungen in die Gleichgewichtslage auszuführen. Bei momentanem Übergang in den festen Aggregatzustand würde sich der Körper aus völlig regellos gelagerten und orientierten Molekülen zusammensetzen, er wäre alsdann absolut amorph. Ist das Erstarren desselben nur ein sehr rasches, so tritt die Kristallbildung an sehr vielen Stellen gleichzeitig ein, und das entstehende Gebilde ist ein Aggregat regellos orientierter sehr kleiner Partikel, deren jedes eine gewisse Anzahl Kristallmoleküle in regelmäßiger gegenseitiger Orientierung enthält, ein »kristallinisches Aggregat«. Die sogenannten amorphen Körper, wie z. B. Glas, sind wahrscheinlich solche Aggregate, welche sich nur je nach der Schnelligkeit ihres Erstarrens dem absolut amorphen Zustand mehr oder weniger nähern.

V. Goldschmidt[3] schreibt:

»Ist die Partikel beim Anheften beeinflußt, z. B. durch das Drängen der Nachbarn bei stürmischem Ansatz, so kommt es vor, daß sie nicht die für ruhigen Ansatz günstigste Art der Verknüpfung wählt. Es entsteht unregelmäßiges Anheften. ... Regelloses Anheften aller Partikel nennen wir Amorphie. Daß solche jemals streng besteht, ist kaum anzunehmen. Vielmehr dürfen wir voraussetzen, daß in der Masse stets Gruppen, wenn auch klein und der Wahrnehmung nicht zugänglich, Zeit und Gelegenheit fanden, sich einzurichten. Ist das richtig, so gibt es keine amorphen festen Körper. Das korrektere Wort wäre »kryptomorph«.

Auch W. Voigt[4] kam durch seine Untersuchungen über Elastizität zu einer ähnlichen Auffassung über das Wesen der amorphen Körper, er schreibt:

»Die merkwürdige Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten isotroper Medien, welche Poisson theoretisch abgeleitet hat, indem er die elastischen Körper aus diskreten Molekülen bestehend annahm, ist vielfach mit dem Experiment verglichen worden und in der Mehrzahl der Fälle der Wirklichkeit nicht entsprechend gefunden; ja, beachtet man, daß die wenigen Körper, für welche sie durch die Beobachtung annähernd bestätigt ist, ausnahmslos nicht darauf gepruft sind, ob sie die Voraussetzung der Theorie erfüllen und wirklich isotrop sind, so wird man sagen müssen, daß die Poissonsche Relation für keinen Körper mit Sicherheit erwiesen, für einige aber mit Sicherheit widerlegt ist. Das analoge Resultat, welches sich aus meinen Untersuchungen der Elastizität kristallinischer Körper für diese ergeben hat, drängt mit Notwendigkeit dazu, die Moleküle der Kristalle als mit einer gewissen Polarität behaftet und demnach aufeinander mit Kräften wirkend zu denken, welche nicht Funktionen nur der gegenseitigen Entfernung, sondern auch der Richtung ihrer Verbindungslinien gegen gewisse in den Molekülen feste Richtungen sind.

Es liegt nahe, dieselbe Annahme auf isotrope Medien zu übertragen; aber man erkennt leicht, daß dieselbe nicht imstande ist, den Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung zu heben, falls man, wie gebräuchlich, in isotropen Körpern die Moleküle in allen möglichen gegenseitigen Orientierungen befindlich annimmt, so daß keine Richtung und Lage vor der anderen bevorzugt ist. Denn bei der Berechnung der Komponentensumme,

[1] Frankenheim, Pogg. Ann. 72, 177, 1847.
[2] Groth, Festrede, Kgl. Bayr. Akad. 28. März 1888.
[3] V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Kryst. 29, 377, 1898.
[4] W. Voigt, Wied. Ann. 38, 573, 1889.

welche in der Elastizitätstheorie vorgenommen wird, verschwindet dann jeder Einfluß der Polarität auf das Resultat, und es ergibt sich wiederum die Poissonsche Relation zwischen den Elastizitätskonstanten.

Nun zeigt aber eine überaus große Anzahl sogenannter isotroper Körper eine Struktur, welche mit der oben auseinander gesetzten Annahme nicht übereinstimmt und daher geeignet scheint, die Erklärung der Beobachtung zu liefern. Alle Metalle, alle dichten Gesteine bestehen aus mehr oder weniger kleinen Kristallindividuen, welche in den verschiedensten Orientierungen aneinander gefügt sind, und wir haben, nachdem selbst an Glas Spuren kristallinischer Struktur nachgewiesen sind[1], alle Ursache, dieselbe als die Regel anzusehen. . . .

Körper, welche aus kleinen, in allen möglichen Orientierungen zusammengefügten Kristallfragmenten bestehen, wollen wir weiterhin als quasi-isotrope bezeichnen. Sind die kristallinischen Individuen groß gegen die Wirkungssphäre der Molekularkräfte — und dies ist stets der Fall, wenn unsere optischen Hilfsmittel die Kristallindividuen noch sichtbar machen —, aber klein gegen die gesamte Ausdehnung des Körpers, und sind ihre Zwischenräume klein gegen die Wirkungssphäre der Molekularkräfte, so lassen sich die Elastizitätskonstanten des aus ihnen gebildeten quasi-isotropen Körpers aus denjenigen des homogenen Kristalls berechnen.« . . .

Diese Auffassungen sind indes nicht ohne Widerspruch geblieben. So sagt Retgers:

»Die amorphen Körper sind durch eine bis jetzt nicht ausgefüllte Kluft von den kristallinischen getrennt, sie stehen den flüssigen viel näher als den kristallinischen, man möchte sie fast »feste Flüssigkeiten« nennen. Ein kristallinischer Körper dagegen ist immer ein Gebäude. . . . Ja, ich möchte fast so weit gehen, den amorphen Zustand einen besonderen Aggregatzustand zu nennen, indem der gasförmige, der flüssige und der amorphe Zustand nicht bloß die gemeinschaftliche Eigenschaft der regellosen Struktur (flüssige Kristalle?) besitzt, sondern auch kontinuierliche Übergänge ineinander aufweisen (als der der beiden letzten ist der zähe Zustand des halbgeschmolzenen Glases, des Schwefels usw. zu betrachten, ebenfalls die Gallerte). Von diesen drei scharf getrennt und keinen Übergang zu ihnen zeigend ist der kristallinische Zustand, welcher immer regelmäßigen Aufbau zeigt, welcher sich äußert in fazettierten Umrissen.«

»Übergänge (zwischen »amorph« und »kristallinisch«) bestehen nicht. Ich kann deshalb gegen Ansichten, wie sie z. B. Herr Nernst in seiner theoretischen Chemie 1893, S. 65, verkündigt, daß amorphe Körper eigentlich aus kristallinischen Teilen zusammengesetzt seien, und daß die Kristallstruktur deshalb als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten sei, nicht genug Widerspruch erheben, weil sie vollkommen in Streit sind mit der Wirklichkeit.«

Eine experimentelle Prüfung der Ansicht, die amorphen Körper seien nur dichte kristallinische Aggregate, wurde von Abegg und Seitz[2] durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ausgeführt. Sie kommen zu folgendem Ergebnis:

»Der glasig feste Zustand der Alkohole stellt bezüglich der dielektrischen Eigenschaften keine kontinuierliche Fortsetzung des flüssigen Zustandes dar, dagegen unterscheiden sich der glasige und kristallinische Zustand dielektrisch nicht merklich.

Bei sehr starkem und andauerndem Abkühlen in flüssiger Luft ereignete es sich beim Isobutylalkohol, daß die glasig feste Modifikation mit starkem Knacken plötzlich in eine schneeig kristallinische (mit deutlichen Kristalldrusen) überging. Beim Äthylalkohol wurde auch umgekehrt beim Warmwerden stark gekühlter glasig fester Modifikation ein Umspringen in die kristallinische beobachtet.

Welche Stellung Ostwald, Tammann, Schaum und andere Vertreter der physikalischen Chemie zur Frage nach der Natur der amorphen Körper einnehmen, wurde bereits auf Seite 10 und 133 dargelegt.

Ihr Standpunkt erklärt sich dadurch, daß sie sich lediglich an das halten, was bisher aus gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen bekannt war, daß sie nicht Gelegenheit hatten, das Bild von dem Verhalten amorpher Körper zu gewinnen, das derjenige erhält, der sich des Kristallisationsmikroskops bedient; sodann aber dadurch, daß dieses Verhalten der amorphen Körper gar nicht zu den Vorstellungen passen will, zu welchen die moderne Lösungstheorie führt.

Wie oben besprochen, haben amorphe Körper nicht die Eigenschaft, in Lösungen weiter zu wachsen, es ist nicht möglich, einen Sättigungspunkt im Sinne reversibler Löslichkeit zu erreichen, sie lösen sich im Falle einfacher physikalischer Lösung stets vollständig auf, wie konzentriert auch die Lösung werden mag.

Gewöhnlich sind amorphe Körper in Flüssigkeiten entweder unbeschränkt oder gar nicht löslich. Beispielsweise löst sich Kolophonium nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol. Umgekehrt verhält sich amorpher Zucker. Aus

[1] Leider fehlt ein Zitat, wer diesen Nachweis geführt haben will. Wahrscheinlich sind die Beobachtungen von Leydolt gemeint, über welche in meiner Molekularphysik I, 779, 1888 berichtet ist.

[2] Abegg und Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. 248. 1899.

wässerigem Alkohol entzieht Kolophonium allen Alkohol, ebenso umgekehrt Zucker alles Wasser. Bei beschränkter Löslichkeit bilden sich zwei Lösungen verschiedener Konzentration ebenso wie bei Mischung beschränkt mischbarer Flüssigkeiten. Das Mengenverhältnis hängt wie bei diesen von der Temperatur ab. Während aber bei Flüssigkeitsgemischen im Falle die Konzentration oder Temperatur so geändert wird, daß eine Ausscheidung von konzentrierter Lösung erfolgen muß, diese in Form deutlich sichtbarer Tröpfchen ausfällt, geschieht die Ausscheidung bei amorphen Körpern in Form äußerst feiner Tröpfchen, die allmählich durch weitere Entziehung des Lösungsmittels erstarren, es bildet sich ein amorpher Niederschlag. Wachsen des amorphen Körpers in der Lösung, wie ein Kristall wachsen kann, ist ausgeschlossen.

Auf S. 137 wurde nun das Wachstum eines Kristalls, z. B. von Zucker, entsprechend der neueren Lösungstheorie dahin erklärt, daß infolge der Lösungstension Zuckermoleküle von dem Kristall in die Lösung gestoßen werden, während umgekehrt der osmotische Druck in der Lösung solche gegen den Kristall hintreibt. Weshalb soll gleiches nicht auch für amorphen Zucker gelten?

Daß der Lösung von amorphem Zucker ein osmotischer Druck zukommt, erscheint zweifellos, denn die Lösung unterscheidet sich in nichts von derjenigen kristallisierten Zuckers, deren osmotischer Druck durch die Untersuchungen Pfeffers bekannt ist. Auch die Diffusion von Zucker in Wasser erfolgt mit derselben Geschwindigkeit, ob amorpher oder kristallisierter Zucker zur Anwendung kommt. Bei einer Lösung von Kolophonium in Terpentinöl oder von Kolophonium in Terpentinöl oder von Kautschuk in Benzol können wir ebenfalls aus den Diffusionserscheinungen auf das Vorhandensein eines osmotischen Druckes schließen.

Daß nichtsdestoweniger in allen diesen Fällen kein Gleichgewichts- oder Sättigungszustand zustande kommt, würde also nach dem auf S. 137 Gesagten so zu erklären sein, daß die Lösungstension weit überwiegt. Nun ist aber die Lösungstension im Prinzip nichts anderes als der Druck, den die gleiche Menge Substanz im Gaszustand auf gleiches Volumen gebracht haben würde, vermindert um den durch die Kohäsion ausgeübten Binnendruck. Da die Kohäsion für amorphen und kristallisierten Zucker nahe gleich ist, sollte man also erwarten, daß die Lösungstensionen wenigstens annähernd gleich sind, vorausgesetzt, daß die Moleküle identisch sind. Die tatsächliche Ungleichheit der Lösungstensionen erklärt sich somit nur durch Annahme verschiedener Beschaffenheit der Moleküle.

Die Hypothese der Identität der Moleküle in allen Modifikationen, also auch in der kristallisierten und amorphen Modifikation ist aber ein Grundprinzip der modernen Lösungstheorie. In dieser Hinsicht harmonieren also die Erscheinungen sehr wenig zu derselben.

In manchen Fällen ist allerdings der osmotische Druck amorpher Körper erheblich von dem der kristallisierten Modifikationen verschieden.

Zuerst hat Graham[1] diese Verschiedenheit bemerkt, insofern sie durch Verschiedenheit des Diffusionskoeffizienten zum Ausdruck kommt. Er fand, daß Lösungen kristalliner Körper (Kristalloide) weit rascher diffundieren als Lösungen amorpher Körper (Kolloide). Die letzteren nannte er Sole, z. B. eine kolloidale Lösung in Wasser Hydrosol, eine solche in Alkohol Alkosol usw.

In Übereinstimmung damit ergaben spätere Untersuchungen, daß der in gewöhnlicher Weise gemessene oder aus Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung berechnete osmotische Druck der Kolloide außerordentlich klein, in vielen Fällen überhaupt nicht nachweisbar ist.

A. Müller[2] faßt das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen in folgender Weise zusammen:

»Eiweißlösungen zeigen z. B. einen bestimmten osmotischen Druck, wie durch zahlreiche Arbeiten festgestellt wurde, verhalten sich also in dieser Beziehung wie wirkliche Lösungen; Metallhydrosole schließen sich dagegen in ihrem Verhalten vollständig den Suspensionen feiner Teile in Wasser an; Metallhydrate verhalten sich endlich wie Niederschlagsmembranen[3], die mit dem eingeschlossenen Wasser Adsorptionsverbindungen bilden.«

Vielfach wurde aber auch die Ansicht geäußert, daß zwischen wahren Lösungen und Suspensionen Übergänge stattfinden, als welche die kolloidalen Lösungen anzusehen sind (l. c. S. 32). Wahrscheinlich kommt auch den Suspensionen infolge der Brownschen Molekularbewegungen[4] eine Art Diffusionsvermögen oder osmotischer Druck zu, doch scheint das Licht an dem Zustandekommen jener Bewegung wesentlich beteiligt zu sein.

Nach meinen Versuchen mit flüssiger Tusche[5] scheint auch Bildung von Mischkristallen mit nur suspendierten Substanzen möglich zu sein. Ich habe auch versucht mit Naphtholgelb und Berlinerblau, welche feine Suspensionen

[1] Graham, Phil. Trans. 151, 183, 1861.
[2] A. Müller, Die Theorie der Kolloide, Leipzig 1903.
[3] Amorphe Niederschläge, bei welchen die Globuliten zu Häuten aneinander gereiht sind.
[4] O. Lehmann, Molekularphysik I, 264, 1888; Müller, Theorie der Kolloide, Leipzig 1903, S. 13.
[5] O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 54, 1894.

sein sollen[1], Kristalle künstlich zu färben, allerdings ohne Erfolg. Wäre es möglich, so könnte man vielleicht auch Hofbildungen (Fig. 401, S. 152) beobachten und daraus Schlüsse auf ein etwaiges Diffusionsvermögen der Suspensionen ziehen.

Ebensowenig wie osmotischen Druck dürften der Theorie nach die Kolloide nennenswerte Dampftension besitzen. Tatsächlich zeigen Kolloide meist nicht die Fähigkeit zu sublimieren. Sublimation wird seit alter Zeit so verstanden, daß der aus dem Dampf niedergeschlagene Körper kristallinisch ist. Sollte Sublimation eines Harzes gelingen, so dürfte ein Niederschlag feinster Tröpfchen entstehen, wie bei Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung.

Bei amorphen Körpern, die auch in einer kristallinischen Modifikation auftreten, zeigt sich nun aber die Erscheinung, daß die Dampftension stets größer ist, als die der kristallinischen Modifikation. Sie werden von letzterer unter Vermittlung des Dampfes allmählich aufgezehrt[2], was also wieder nicht mit der Lösungstheorie harmonieren will.

Vergebens wird man versuchen, derartige Eigenschaften bei einem kristallinischen Aggregat, z. B. einem Sphärokristall, zu beobachten oder bei einem nach dem Verfahren von Spring durch Verschweißen kleiner Kristallfragmente hergestellten Körper oder bei einem plastisch deformierten Kristall.

Weder durch Stauchen noch Ausschmieden auf dem Ambos, noch durch Drillen und Biegen oder Durchkneten und Ausprägen, selbst bei Vermeidung aller Spannungen, welche zum Auftreten von Rissen Veranlassung geben könnten, läßt sich ein Gebilde erhalten, welches auch nur entfernt an den glasartigen Zustand erinnert.

Von mir selbst[3] ausgeführte Versuche der Deformation von Kristallen durch Pressung in einer großen Schraubenpresse (sogenannten Festigkeitsmaschine), in einer Hebelpresse (Stanzmaschine) und durch Ausschmieden auf dem Ambos ergaben stets Aggregate, d. h. die ursprünglich einheitlichen Kristalle wurden zertrümmert, die Trümmer bildeten aber keine lose Zusammenhäufung, sondern eine feste, zusammenhängende, hornartig durchscheinende Masse, indem sich jedes Fragment so deformierte, daß seine Ränder sich den Rändern der umgebenden Fragmente dicht anschmiegten und mit denselben verschweißten. Läßt man einen derart zu einer dünnen Lamelle ausgeschmiedeten Kristall, z. B. von Salmiak, unter dem Mikroskop weiter wachsen, so gewährt er den in Fig. 461 dargestellten Anblick. Man sieht die mit der Lösung in Berührung stehenden Partikelchen am Rande skelettartig weiterwachsen.

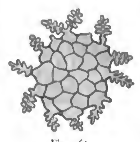


Fig. 461.

War die Deformation eine schwache, so sind die einzelnen Fragmente relativ groß, aber die Verkrümmung ist unbedeutend, so daß man eine Störung des Wachstums nicht erwarten kann; war die Deformation sehr stark, so sind die Fragmente entsprechend kleiner, und der Einfluß der Verbiegung auf das Wachstum entzieht sich ebenfalls der Beobachtung.

Selbst Kristalle der regulären Modifikation von Jodsilber, welche nur wachsartige Konsistenz haben und sich mittels einer Präpariernadel auf dem Objektträger des Mikroskops wie heißer Siegellack verstreichen lassen, zeigen beim Weiterwachsen ganz dieselben Erscheinungen wie die zwischen Hammer und Ambos dünn ausgeschmiedeten Salmiakkristalle; ähnlich auch verbogene Kristalle von Zinn und Blei, wenn dieselben als Kathoden in passende Lösungen bei mikroskopischer Elektrolyse eingebracht werden.

In keinem Falle habe ich bis jetzt, wie man nach der üblichen Vorstellung über die Molekularkonstitution erwarten könnte, eine Annäherung an den amorphen Zustand gefunden etwa in der Art, daß ein gleichzeitig in derselben Lösung wachsender normaler Kristall das Aggregat allmählich aufgezehrt hätte, so wie ausnahmslos die amorphen Körper durch nahegebrachte Kristalle aufgezehrt werden, insofern sie, wie wiederholt dargelegt wurde, nur die Eigenschaft haben, sich aufzulösen, nicht aber zu wachsen, also nur den durch Ausscheidung der Kristalle verminderten Gehalt der Lösung durch ihre Auflösung wieder erhöhen können.

Ostwald[4] erkennt allerdings die Beweiskraft dieser Versuche nicht an, indem er einem Bericht darüber die Bemerkung beifügt:

»Doch darf wohl gefragt werden, ob eine noch so kräftige Bearbeitung auf dem Ambos eine vollständige Deformation hervorzubringen vermag«.

Die Antwort hierauf wird durch die Versuche bei fließenden und flüssigen Kristallen gegeben, bei welchen schon eine minimale Kraft ausreichend ist, die weitestgehenden Deformationen hervorzubringen, und bei welchen nichtsdestoweniger beliebig lange Deformation auch nicht eine Spur einer Abweichung von dem Verhalten der

---

[1] Siehe E. Raehlmann, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1903. S. 330.
[2] O. Lehmann, Über Kondensations- und Verdampfungshöfe. Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 671, 1892.
[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 467, 1889.
[4] W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie, 5. 285, 1890.

normalen kristallisierten Substanz oder die mindeste Annäherung an die Eigenschaften eines amorphen Körpers hervorzubringen vermag.

Änderungen der Eigenschaften können nur bei härteren Körpern hervorgebracht werden und auch bei diesen nur theoretisch, nämlich, abgesehen von dem Fall der Bildung einer polymorphen Modifikation, dann, wenn die plastische Deformation innere elastische Spannungen hinterläßt.

Bereits bei Besprechung der Krümmung von Trichiten wurde erwähnt, daß auch gekrümmte Kristalle ebenso zu wachsen vermögen wie andere.

Schon Frankenheim hatte dies bei Kristallen, welche durch ihr eigenes Gewicht deformiert wurden, erkannt. Er sagt:

»Die von den Wänden des Gefäßes oder der Oberfläche einer Flüssigkeit in das Innere hineinwachsenden Kristalle werden, wie jeder andere Körper von gleicher Länge und Gestalt, oft deutlich gekrümmt. Aber während diese Krümmung bei nicht kristallisierten Körpern aufhört, wenn sie in eine andere Lage gebracht werden, wird die Krümmung des, während sie stattfindet, fortwachsenden Kristalls zum Teil bleibend, und dieser behält dadurch in jeder Lage, in der er sich befinden mag, eine Störung seines Gefüges bei, die sich sowohl auf die Oberfläche als auf die Spaltungsrichtungen erstreckt.

»Wie die Schwere wirkt die Flächenanziehung auf die Gestalt des Kristalls, wenn sich dieser an die freie Oberfläche der Flüssigkeit oder des Gefäßes anlegt. Eine kleine Tafel, ein Stab krümmen sich nach der Gestalt der Oberfläche, die sie berühren. Es legen sich in gewissen Fällen Kristalle an Glimmer unter Umständen an, die keinen Zweifel darüber lassen, daß hier eine stetige Berührung stattfindet. Aber der Glimmer ist uneben, also muß auch die Kristallplatte sich krümmen, ohne ihre Stetigkeit zu verlieren.«

»Auch die Bewegung der Flüssigkeit, in der die Kristalle fortwachsen, muß, wenn sie dauernd ist, eine Krümmung der Kristalle hervorbringen.«

Letzteres geschieht namentlich bei elektrolytischer Ausscheidung von Metallen, da die dünnen blatterförmigen Kristalle, z. B. von Blei, sehr leicht biegsam sind.

Bei elastisch deformierten Kristallen, z. B. dem gekrümmten Trichiten, zeigt sich beim Fortwachsen insofern eine Störung, als innere Spannungen auftreten, derartig, als ob jede neu sich anlagernde Schicht eine dünne, elastisch gebogene Lamelle wäre, die sich zwar auf die Oberfläche anheftete, aber ihre Spannung behält, so daß sich durch Summation der Wirkungen eine Resultante ergibt, welche die vorhandene Deformation zu beseitigen strebt. Ein gebogener Kristall beispielsweise hat das Bestreben, sich beim Fortwachsen gerade zu strecken und nicht selten, besonders bei sehr dünnen Nadeln und Lamellen, wird dies auch erreicht, wobei dann ganz plötzlich, mit einem Ruck sich die gebogene Nadel gerade richtet, zuweilen mit solcher Heftigkeit, daß das Ganze in zwei oder mehr Teile zerspringt, gewissermaßen explodiert.

Die in einem gebogenen Kristall aufgespeicherte Energie elastischer Spannung hat also die Tendenz zu verschwinden, d. h. sich umzuwandeln. Es könnte sein, daß diese Umwandlung auch unter Vermittlung des Lösungsmittels möglich ist, ähnlich wie die Umwandlung eines Kristalls in eine dimorphe Modifikation.

E. Riecke[1] stellt folgende Betrachtung an: »In einer gesättigten Lösung befinden sich zwei Prismen, die aus der gelösten Substanz hergestellt sind. Wird das eine einem longitudinalen Zuge oder Drucke unterworfen, so wird sein Schmelzpunkt erniedrigt[2]. Bei konstanter Temperatur tritt Schmelzung ein, und die Konzentration der Lösung wird vermehrt; das zweite Prisma aber ist mit dieser im Gleichgewicht nur bei der ursprünglichen Konzentration. Die Wiederherstellung des Gleichgewichtes kann nur durch Auskristallisieren der gelösten Substanzmenge erfolgen. Wenn diese auf dem zweiten Prisma sich niederschlägt, so wächst seine Masse auf Kosten der deformierten«.

Beobachtet sind derartige Umwandlungserscheinungen bis jetzt nicht, falls also die Wirkung überhaupt auftritt, kann sie nur eine so minimale sein, daß sich hierdurch der Unterschied der Löslichkeit kristallisierter und amorpher Körper nicht erklären läßt, selbst wenn man annimmt, daß in letzteren (nicht nachweisbare) molekulare elastische Spannungen vorhanden seien.

Bei lediglich plastisch deformierten Kristallen ist überhaupt keine derartige Wirkung zu erwarten. Nach meinen Beobachtungen[3] wächst ein bleibend deformierter Kristall immer so weiter, wie es der Orientierung der einzelnen Teile entspricht, so daß eine stetig gekrümmte Fläche beim Weiterwachsen sich parallel bleibt, und wenn die Auslöschungsrichtungen auf einem Durchschnitt etwa tangential lagen, dies auch bei den neuangelagerten Schichten der Fall ist. Man kann dies z. B. sehen, wenn man ein gebogenes Stäbchen von Steinsalz, einen gebogenen

[1] E. Riecke, Wied. Ann. 54, 737, 1895.
[2] Über den Schmelzpunkt elastisch deformierter Kristalle siehe J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. 11, 1862.
[3] O. Lehmann, Molekularphysik I, 316, 1888.

Kristall von salpetersaurem Ammoniak usw. weiter wachsen läßt. Allerdings zeigen die verbogenen Flächen eine Neigung zum Streifig- oder Rauhwerden, und schließlich entstehen einzelne Hervorragungen, welche normal weiterwachsen, so daß verzweigte Kristalle resultieren, wie bei der Verdickung gekrümmter Trichiten.

Auch die Schnelligkeit des Wachstums ist die gleiche, wie bei einem undeformierten Kristall, während ein Übergangszustand zum amorphen Körper mindestens merkliche Beeinträchtigung des Wachstumsvermögens erkennen lassen müsste. (Vgl. weiter unten, den Schluß des Kapitels: Doppelbrechung durch Druck.)

Bei den engen Beziehungen zwischen den Erscheinungen der Lösung und Kristallisation einerseits und Schmelzung und Erstarrung andererseits läßt sich erwarten, daß auch im letzteren Falle sich ganz Analoges zeigen werde. In der Tat ist der Schmelzpunkt eines plastisch deformierten Kristalls ein ganz scharfer und durchaus identisch mit dem des ursprünglichen Kristalls, es tritt nicht wie bei einem amorphen Stoff beim Erwärmen allmähliches Erweichen, bezw. beim Abkühlen allmähliches Erstarren ein.

Gleiches gilt auch für sublimierbare Körper bei Anwendung gesättigten Dampfes statt gesättigter Lösung. Ebenso wie ein wirklich amorpher Körper stets größere Löslichkeit hat als der kristallisierte Stoff, so hat er auch größere Dampfspannung, wenn auch nur begrenzte und wird deshalb von einem in der Nähe befindlichen Kristall auch in Luft aufgezehrt, ebenso wie eine labile Modifikation von einer stabilen[1]. Plastisch deformierte Kristalle zeigen derartiges durchaus nicht[2]; ihre Dampftension ist gleich der vollkommener Kristalle, sie werden nicht aufgezehrt.

In einem Fall schien allerdings die Erfahrung die Möglichkeit eines allmählichen Übergangs aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand zu bestätigen, nämlich bei geschmiedeten oder gewalzten Metallen. Man hat solche bis in die neueste Zeit für amorph gehalten, da auch im Falle ursprünglich kristallinischer Struktur durch die Bearbeitung (Schmieden, Walzen usw.) die regelmäßige Anordnung der Moleküle gestört sein mußte. Durch lang andauernde Erschütterungen sollte sich unter Umständen der kristallinische Zustand wieder herstellen und damit die Festigkeit vermindern, wodurch man z. B. den völlig unvermuteten, überraschenden Bruch von Schienen, Lokomotivachsen usw., welche lange Zeit sich durchaus zuverlässig erwiesen hatten, erklärte.

Ähnlich äußert sich auch Kalischer[3]: »Der kristallische oder kristallinische ist der natürlichste Zustand der meisten Metalle, der ihnen durch mechanische Einwirkung, den einen leicht, den andern schwer, einigen vielleicht gar nicht, genommen werden kann, und in den viele von ihnen unter Einfluß der Wärme wieder übergeführt werden können.«

In der Tat, faßt man amorphe Körper auf als regellose Aggregate von Molekülen, so sollte man erwarten, daß die lebhafte Bewegung der Moleküle, als welche man sich den Wärmezustand der Körper denkt, in Verbindung mit der molekularen Richtkraft[4] nach und nach die Unordnung beseitigen und den Körper in einen kristallinischen Stoff umwandeln würde.

Bei wirklich amorphen Körpern hat man niemals derartige Wirkungen beobachtet, ein weiterer Beweis, daß amorphe Körper nicht einfach unregelmäßig zusammengesetzte Molekularaggregate sind. Wohl geht z. B. Glas (und ähnlich mancher andere amorphe Körper) bei lang andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur in den kristallinischen Zustand über, aber diese »Entglasung« ist keine allmähliche, sondern eine plötzliche Umwandlung, die Kristallisation eines unterkühlten Schmelzflusses.

Daß die Metalle bei fortgesetztem Schmieden immer zerbrechlicher werden, kann recht wohl durch Zunahme der Anzahl der Sprünge (oder Bildung anderer polymorpher Modifikationen infolge des Druckes oder Zuges) erklärt werden, so wie eine anfängliche Erhöhung der Festigkeit begründet sein mag in der Störung der Spaltbarkeit, insofern ein angefangener Sprung in dem Aggregat sich nicht ebensoleicht fortpflanzen wird wie in dem homogenen Kristall, wie ja auch Rohrgeflecht und schwammige Zellulose beispielsweise dem Eindringen von Geschossen größeren Widerstand entgegensetzen als die gleiche Quantität Materie im kompakten Zustande, oder ein Drahtseil weniger leicht reißt als eine gleichschwere, gleichlange massive Eisenstange.

Daß durch Ausglühen die Metalle ihre ursprüngliche Zähigkeit wiedergewinnen[5], dürfte seine Erklärung darin

---

[1] Siehe O. Lehmann, Kondensations- und Verdampfungshöfe. Zeitschr. f. phys. Chem.; W. Salomon, Kondensations- und Verdampfungshöfe bei überkühltem Schwefel. Zeitschr. f. Kryst. 30, 605, 1898; Bütschli, Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels, Leipzig 1900, S. 15. 24. 29. 41 u. 46.

[2] Beispiele von leicht deformierbaren Kristallen sind Kristalle von Blei, Zink, Silber, Gold, Platin, Eisen, Kupfer, Kadmium, Natrium, Kalium.

[3] Kalischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 702, 1882; Physikal. Zeitschr. 4, 854, 1903.

[4] Siehe das über spontane und erzwungene Homöotropie Gesagte: S. 21, 35, 36, 69.

[5] Herr Professor Stribeck von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg teilte mir persönlich mit, daß in seinem Laboratorium manche eigentümliche derartige Beobachtungen gemacht worden seien.

finden, daß sie in höherer Temperatur in eine andere enantiotrope Modifikation übergehen und beim Abkühlen sich aus dieser zurückbilden, und zwar (unter Schließung der Sprünge durch die Volumenänderung) in größeren kompakten, unzerbrochenen Kristallen, so daß nunmehr der anfängliche Zustand wieder hergestellt ist[1].

Spring[2] weist auf verschiedene Erscheinungen hin, wie Volumenvermehrung bei Kompression, veränderte Lösungsgeschwindigkeit, verändertes elektrisches Verhalten usw., welche ebenfalls auf Übergang in eine andere Modifikation geschlossen werden kann. In gleicher Weise läßt sich die Veranderung des Emissionsvermogens für Wärmestrahlung durch mechanische Bearbeitung bei Messing und anderen Metallen deuten.

Holborn und Henning[3] fanden speziell bei Edelmetallen, daß die durch Bearbeitung verloren gegangene kristallinische Struktur durch Erhitzen wieder hergestellt werden kann, und zwar bei Iridium, Rhodium, Platin, Palladium, Gold und Silber.

Die Änderung infolge des Erhitzens zeigte sich darin, daß alle Blechstreifen biegsamer wurden. Selbst das Iridium, welches vollständig spröde war, wurde nach dem Glühen biegsam und in noch höherem Maße das Rhodium. Die kristallinische Struktur, die schon in der ersten Stunde der Erhitzung eintrat, machte sich dadurch kenntlich, daß an der Oberfläche der Blechstreifen ein Netzwerk von zarten Linien entstand, welche die Umrisse der einzelnen Kristalle andeuten. Besonders deutlich zeigte es sich bei der Ätzung, und man konnte dann auch deutlich erkennen, daß das kristallinische Gefüge die ganze Dicke des Blechstreifens durchsetzt, da beide Seiten dasselbe Netzwerk aufweisen. Platiniridiumlegierung zeigte nach dem Glühen eine dauernde Verlängerung von über ein Prozent. An ungeglühten Metallen wurden keine Ätzfiguren erhalten.

Dittenberger[4] beobachtete bei Eisenstäben nach Erhitzung auf 750° eine dauernde Verlangerung von gegen 0,1 mm pro Meter; bei Kupferstäben nach Erhitzung bis 500° Verlängerungen von 0,01—0,025 mm; bei Messing eine bei konstanter Temperatur beständig zunehmende Längenänderung, sobald die Temperatur höher als 426° war. Ein auf 500° erhitzter Stab zeigte dauernde Verlängerungen bis 0,5 mm. Bronze zeigte solche Erscheinungen, welche Dittenberger als »Fließen« bezeichnet, nicht.

Mir scheint ganz zweifellos, daß in diesen Fallen nicht eine einfache Wiederherstellung des ursprünglichen kristallinischen Gefüges durch Neuordnung der durch die Deformation in Unordnung gebrachten Moleküle stattgefunden hat, sondern daß die Erhitzung Übergang in eine enantiotrope Modifikation veranlaßte, welche bei der Abkühlung sich (in der Regel) wieder in die ursprüngliche zurück verwandelt.

Ähnlich erklärt sich wohl auch eine Beobachtung von W. Spring[5], welcher dieselbe mit folgenden Worten beschreibt: »Nachdem die Grundfläche eines Kupferzylinders eben gemacht worden war, habe ich in sie mit Hilfe der Drehbank eine Spirale von Zweihundertstel Millimetern Tiefe eingeschnitten. Dieser Zylinder, dessen Gewicht 130 g betrug, wurde in das Heizbad auf ein Glimmerblättchen gelegt und acht Stunden lang auf 400° erhitzt. Man sah alsdann schon mit bloßem Auge und noch besser unter dem Mikroskop, daß die Spirale, die auf dem Glimmer mit den hervorragenden Spitzen auflag, vollkommen niedergedrückt war, als ob das Metall beim Schmelzpunkt erweicht wäre. Der Glimmer, obwohl von geringerer Härte als das Kupfer, hatte dieses gedrückt.« ...

»Wenn es nicht vorzeitig wäre, die in dieser Arbeit gebrachten, noch wenig zahlreichen Tatsachen zu verallgemeinern, so würde ich sagen, daß bei den Körpern mit ausgesprochenem Kristallisationsvermögen die ersten Anzeichen des Flüssigkeitszustandes nur sehr nahe am Schmelzpunkt auftreten; diese Körper sind hart und spröde, und es ist nicht möglich, sie durch Druck zu formen. Andererseits erweichen die amorphen und auch eine Anzahl schlecht kristallisierter Körper, bei denen man verschieden allotrope Zustände annimmt, bevor sie schmelzen. Bei niedrigen Temperaturen, wenn der Flüssigkeitszustand noch nicht erreicht ist, sind sie hart wie Glas und verbinden sich selbst bei Anwendung von Druck nicht (siehe meine Arbeiten von 1883). Bei gesteigerter Temperatur, wenn einige Moleküle die ersten Flüssigkeitsanzeichen zeigen, bringt ein kräftiger Druck, unterstützt durch Kneten oder Treiben, ihre Vereinigung hervor. Schließlich wenn das Verhältnis der Moleküle, die dem Flüssigkeitszustand entsprechen, noch größer geworden ist, verbinden sich diese Körper durch einfaches Aufeinanderlegen. Diese Grade lassen sich leicht mit Bernstein, Glas usw. verwirklichen, die sich unter Druck nur bei einer bestimmten Temperatur vereinigen[6].«

Mir scheint dieses von Spring beobachtete »Fließen«, soweit Kristalle dabei in Betracht kommen, ganz

[1] Siehe u. a. H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge von Metallen und Legierungen 1894; J. A. Ewing und W. Rosenhain, Phil. Trans. 195, 279, 1900; W. Rosenhain, Proc. Roy. Soc. 70, 252, 1902.

[2] Spring, Bull. Acad. Belg. 1903, S. 1080.

[3] Holborn und Henning, Ber. d. Berl. Akad. 40, 936, 1902.

[4] Dittenberger, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 46, 1902.

[5] Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 65, 1894.

[6] Diese Tatsache, auf die ich 1880 hingewiesen habe, ist der Ausgangspunkt für die Herstellung von künstlichem Bernstein geworden.

dieselbe Erscheinung zu sein wie die von Dittenberger beobachtete, somit eine Eigentümlichkeit vereinzelter Metalle, keine allgemeine Erscheinung und einfach zu erklären durch Umwandlung in eine enantiotrope Modifikation in der Wärme und Rückumwandlung bei der Abkühlung. Bei amorphen Körpern dürfte die Erhohung der Plastizitat mit steigender Temperatur in Betracht kommen. Spring selbst ist allerdings anderer Ansicht. Er betrachtet den Vorgang als Schmelzung unter Druck[1], welche selbst dann erfolgen soll, wenn die Wirkung des Drucks eine Volumenvermehrung wäre[2].

2. Überkühlung.

Aus dem Vorangegangenen ist zu schließen, daß die amorphen Körper prinzipiell verschieden sind von kristallinischen Aggregaten. Zwischen grobkristallinischen Aggregaten und solchen vom feinsten Korn, d. h. regellosen Molekularaggregaten, gibt es aber stetige Übergänge. Demgemäß bin ich der Meinung, daß die herrschende Ansicht bezüglich der Konstitution amorpher Körper unmöglich zutreffend sein kann.

Schaum[3] gibt derselben in folgender Weise Ausdruck:

»Wir haben also folgendermaßen zu trennen:

1. Kristallisierter Aggregatzustand: die Moleküle sind nach ganz bestimmten Gesetzen orientiert, nach Punktsystemen angeordnet.

2. Amorpher Aggregatzustand: die Moleküle besitzen keine gesetzmäßige Orientierung.

Pfaundler[4] weist daraufhin, daß die unregelmäßige Lagerung auch unregelmäßige Bewegungszustände bedingt.

»Die angenommene vollkommene Gleichheit der Bewegungszustände aller Moleküle ist nicht vorhanden. Insbesondere bei amorphen Körpern müssen wir annehmen, daß die Lagen Schwingungsrichtungen, Abstände usw. der einzelnen Moleküle sehr ungeordnet und verschieden seien, und daß infolge davon Anhäufungen von lebendiger Kraft auf einzelnen Molekülen auf Kosten solcher anderer Moleküle stattfinden, daß, um es kürzer auszudrücken, die Temperatur der einzelnen Moleküle ungleich ist, und von Moment zu Moment wechselt. Nur die Gesamtsumme der lebendigen Kraft bleibt konstant, solange keine Wärme zu- oder abgeführt wird.«

In ähnlicher Weise äußert sich auch Tammann[5], welcher amorphe Korper zu den flüssigen rechnet:

»Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisiert, daß in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Teil derselben von der Richtung abhängen, der flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung. Der feste Zustand ist der geordneter Bewegung, der flüssige und gasformige sind die höchster Unordnung.«

Scheinbar in Übereinstimmung damit steht, daß sich amorphe Körper durch Überkühlung von Schmelzflüssen oder Lösungen erhalten lassen und überhaupt nur auf diesem Wege entstehen; anscheinend bei allen Substanzen.

Stark überkühlte Lösungen, wie sie namentlich von organischen Körpern, z. B. Phthalophenon, erhalten werden, konnen nach und nach sehr zähflüssig, pechartig werden und gehen ganz kontinuierlich aus dem flüssigen Zustande, alle Übergänge durchlaufend, in den festen über.

Insofern die amorphen Körper im allgemeinen eine Neigung haben, in den kristallisierten Zustand überzugehen, hat man sie auch als labile Substanzen bezeichnet. Ostwald unterscheidet zwischen metastabilen und labilen Zuständen, wobei erstere solche sind, bei welchen nur das Einbringen eines Kristallkeims die Kristallisation veranlassen kann, während bei den labilen (stärker überkühlten) auch Erschütterungen und andere Umstände die Überkühlung sollen aufheben können. Diese Unterscheidung entspricht ganz den herkömmlichen Vorstellungen, daß die unregelmäßige Molekularanordnung ein nur infolge von Reibungswiderständen scheinbar stabiles, in Wirklichkeit aber labiles System sei, welches das Bestreben hat, in die stabile kristallinische Anordnung überzugehen, und zwar in um so höherem Maße, je stärker der Grad der Überkühlung.

Eine deutliche Grenze zwischen metastabilen und labilen Zuständen ist indes nicht nachzuweisen[6], und eine Zunahme der Neigung zur Kristallisation ist nur bis zu einem gewissen Grade der Überkühlung wahrzunehmen, von welchem an sie wieder abnimmt[7].

---

[1] Spring, Bull. Acad. Belg. 1903, S. 1079.

[2] Übrigens zeigt sich z. B. bei aufeinander gelegten, wohlgereinigten Spiegelglasplatten auch schon ein Anhaften bei gewöhnlicher Temperatur. Das »Anspringen« der Platten bei Steinheils Prismen wäre ebenfalls hier zu erwähnen. Vgl. auch Warburg und v. Babo, Wied. Ann. 2, 406, 1877.

[3] Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1897, S. 37.

[4] Pfaundler, Wien. Akad. Ber. 73. II, 249, 1876.

[5] Tammann, Wied. Ann. 62, 284. 1897.

[6] de Coppet, Beibl. 25, 779, 1901.

[7] O. Lehmann, Molekularphysik I, 695. 1888; Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 441. 1898.

Bei übersättigten Lösungen kann man dies daran erkennen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur bald ein Maximum erreicht, dann abnimmt und schließlich geradezu gleich Null wird. Die Lösung kann dann beliebig lange stehen, man kann sie auch ganz innig mit der festen Substanz mischen, ohne daß Kristallisation eintritt. Soll letztere zustande kommen, so ist es nötig, zu erwärmen. Je mehr man erwärmt, um so rascher wachsen dann die Kristalle, bis wieder die Temperatur der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit erreicht ist, und von hier an wird die Geschwindigkeit wieder geringer, bis sie bei Erreichung des Sättigungspunktes zum zweiten Male gleich Null wird[1].

Gleiches gilt meinen Beobachtungen zufolge für Schmelzflüsse. Im allgemeinen wächst die Erstarrungsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab, ja sie kann geradezu gleich Null werden.

Trotz der Anwesenheit von Kristallen vermag dann ein solcher Schmelzfluß nicht mehr weiter zu erstarren, d. h. in den kristallisierten festen Zustand überzugehen, er geht ganz allmählich in den amorph-festen über. Nur durch Wiedererwärmen läßt sich bewirken, daß die Erstarrung (in diesem Falle »Entglasung« genannt) weiterschreitet, und sich auch da und dort in der Masse von selbst neue Kristalle bilden.

Nach den Untersuchungen von Tammann[2] ändert sich in gleicher Weise die Zahl der Kristallisationskerne, sie wächst mit sinkender Temperatur bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab.

Nernst[3] sagt unter Bezugnahme auf Tammann:

»Denken wir uns eine Flüssigkeit plötzlich bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abgekühlt, so wird offenbar sowohl die Fähigkeit zur Kernbildung verschwinden müssen, weil hier die Molekularbewegung aufhört, und daher auch kein für die Bildung eines kleinen Kristalls günstiger Zusammenstoß der Moleküle erfolgen kann, wie auch die Möglichkeit des Weiterwachsens eines Kerns, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit beim absoluten Nullpunkt Null werden muß. Wir sehen also, daß beim absoluten Nullpunkt der Temperatur der Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit ein praktisch völlig stabiler wird; es ist selbstverständlich, daß zugleich infolge Aufhörens der Molekularbewegung die den Flüssigkeiten sonst eigentümliche leichte Verschiebbarkeit der Teilchen aufhört, während (im Gegensatz zum kristallisierten Zustand) die völlige Isotropie erhalten bleibt[4]. . . .

Da die amorphen Substanzen (wie z. B. die Gläser) eine deutliche Verschiebungselastizität besitzen, so müßte eine solche . . . in, wenn auch sehr kleinem Maße, auch den gewöhnlichen Flüssigkeiten, ja selbst den Gasen zukommen; bisher ist allerdings, wahrscheinlich wegen der großen Kleinheit jener Eigenschaft, ein solcher Nachweis nicht erbracht werden[5].«

Zu einer wesentlich anderen Auffassung des amorphen Zustandes, welche, wie mir scheint, mit den Tatsachen sehr gut harmoniert, gelangte ich auf Grund der oben dargelegten Ansichten über das Wesen des Schmelz- und Erstarrungsprozesses. Sie läßt sich dahin aussprechen, daß amorphe Erstarrung wahrscheinlich nichts anderes ist, als Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welche nicht zur Kristallisation gelangte, sei es, weil nur geeignete Kristallisationskerne fehlten, sei es, weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig ist, Kristalle zu bilden[6], d. h. weil ihre molekulare Richtkraft nicht ausreichend ist, oder, und dies ist wohl der weitaus häufigste Fall, weil sich mit sinkender Temperatur in der Flüssigkeit molekulare Umbildungen vollziehen, welche verhindern, daß die vorhandene Zahl von Molekülen der festen Modifikation, wie man annehmen möchte, immer mehr wächst, sondern bewirken, daß sie im Gegenteil annähernd konstant bleibt oder gar sich vermindert, während daneben Moleküle anderer Modifikationen entstehen, aber gleichfalls nicht in genügender Menge, um zur kristallinischen Ausscheidung gelangen zu können. Ein Fall der Löslichkeitsänderung von solcher Art ist in Fig. 462 nach einer Mikrophotographie dargestellt. Aus einer heiß gesättigten Salmiaklösung scheiden sich zierliche Skelette aus, welche ungestört weiterwachsen, bis sich die Lösung fast bis zur Zimmertemperatur abgekühlt hat. Dann sieht man plötzlich eine Veränderung eintreten, indem sich, wie die Figur wohl deutlich erkennen läßt, alle Ästchen

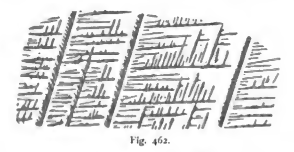


Fig. 462.

[1] O. Lehmann, Molekularphysik I, 620, 695, 1888.

[2] Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 441, 1898.

[3] Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1903, S. 100.

[4] Rasch gekühlte Gläser sind nicht isotrop. O. L.

[5] Meiner Auffassung nach kann er auch nicht erbracht werden, denn dann wären Flüssigkeiten und Gase ebenfalls als feste Körper zu bezeichnen. Vgl. S. 3 und 106.

[6] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 485, 1877. Vgl. auch weiter unten, den Schluß des Kapitels: Doppelbrechung durch Druck.

von den Stämmen, an welchen sie sitzen, abfallen und sichtlich kleiner werden. Die Löslichkeit nimmt also mit sinkender Temperatur zuerst ab, dann wieder zu. Sehr wahrscheinlich steht dies mit der Bildung der zweiten ebenfalls regulär kristallisierenden physikalisch isomeren Modifikation des Salmiaks im Zusammenhang. (Vgl. S. 184.)

Aus gleichem Grunde wohl zeigt sich ähnliches auch bei Ammoniumnitrat.

Bedeckt man einen Tropfen warm gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak auf einem Objektträger mit Uhrglas und läßt von der Seite her etwas geschmolzenes salpetersaures Ammoniak zufließen, so kann man beim Abkühlen gut isolierte Skelette der einachsigen Modifikation des Salzes erhalten. Dieselben wachsen zunächst ungestört weiter, bis die Umwandlungstemperatur in die rhombische Modifikation erreicht ist, dann lösen sie sich teilweise wieder auf, und erst die nun bald auftretende rhombische Modifikation vermag in der Lösung weiter zu wachsen.

Einen eigentümlichen Fall des Wiederschmelzens der in einem Schmelzfluß ausgeschiedenen Kristalle mit fortschreitender Abkühlung beobachtete ich bei Selen[1].

Unter dem Deckglas auf dem Objektträger geschmolzen, erscheint das Selen als hellrot durchsichtige Flüssigkeit. Erwärmt man vorsichtig immer weiter, so treten bald in dieser Flüssigkeit, während sie sich immer dunkler färbt, da und dort schwarze Punkte auf, die sich immer mehr und mehr vergrößern und dadurch als sphärolithische Aggregationen von Kristallen der unlöslichen grauen Modifikation zu erkennen geben.

Bald erfüllen die Kristalle das ganze Gesichtsfeld, und bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt die ganze Masse zu einer kaum mehr durchsichtigen dunklen Flüssigkeit zusammen.

Läßt man nun wieder langsam abkühlen, so treten erst die Sphärokristalle der grauen Modifikation auf, und während diese sich langsam, aber beständig wieder verkleinern, nimmt auch die dunkle Färbung der Flüssigkeit rasch ab, und wir erhalten schließlich wieder die ursprüngliche hellrote Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Abkühlung zu der gewöhnlichen amorphen roten Modifikation erstarrt.

Geschieht die Abkühlung rasch, so entstehen die Kristalle der grauen Modifikation nicht, sondern die Flüssigkeit geht allmählich aus dem dunklen Zustande über in den hellroten über. Ebenso verhält es sich bei raschem Erwärmen, indem auch hier zuweilen noch momentan schwarze Kristalle entstehen und wieder verschwinden, zuweilen aber direkt der Übergang aus dem roten Zustand in den dunklen erfolgt.

Bezüglich des Vergleichs der Erstarrungsgeschwindigkeit verschiedener Körper ist vor allen Dingen darauf zu achten, daß sie wesentlich davon abhängt, in welchem Maße die freiwerdende latente Wärme nach außen entweichen kann. In zweiter Linie wird sie davon abhängen, mit welcher Geschwindigkeit die dem Schmelzfluß durch die wachsenden Kristalle entzogene (darin gelöst gedachte) feste Substanz in demselben wieder neu gebildet wird.

Das Mischungsverhältnis von fester und flüssiger Substanz entspricht oberhalb der Temperatur, die als Erstarrungstemperatur bezeichnet wird, einer Untersättigung, unterhalb derselben einer Übersättigung und bei der Erstarrungstemperatur gerade der Sättigung bezüglich der Kristalle der festen Substanz. Sollen letztere wachsen, so muß die Temperatur etwas tiefer liegen, als der Erstarrungspunkt, die Lösung also etwas übersättigt sein. In dem Maße nun, als der wachsende Kristall den Übersättigungszustand der Lösung aufzuheben sucht, stellt sich derselbe, weil eben das Mischungsverhältnis von fester und flüssiger Substanz durch die herrschende Temperatur bestimmt ist, immerfort von selbst wieder her, aus einem Teile der flüssigen Substanz bildet sich Lösung von fester. Die Umbildung wird aber nicht momentan stattfinden, sondern wie alle chemischen Prozesse eine gewisse Zeit beanspruchen, mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit verlaufen. Ist die Umbildungsgeschwindigkeit eine sehr geringe, dann wird auch das Wachsen der Kristalle entsprechend langsam fortschreiten, die Erstarrung beansprucht außerordentlich lange Zeit, wie es bei zahlreichen Stoffen tatsächlich der Fall ist[2].

Besitzt ein Körper verschiedene feste Modifikationen, so wird jeder derselben eine andere Erstarrungsgeschwindigkeit zukommen, da nicht anzunehmen ist, daß sich alle Modifikationen mit gleicher Leichtigkeit aus der flüssigen zu bilden imstande sind.

Daß die Geschwindigkeit der Umbildung und somit die Erstarrung nur bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt, somit unter Umständen die Erstarrung durch Erwärmung begünstigt werden kann, ist eine Erscheinung, welche ihrem Wesen nach verwandt ist mit der Abnahme der chemischen Affinität mit sinkender Temperatur, wie sie z. B. Raoul Pictet unter Anwendung sehr niederer Temperaturen nachgewiesen hat bei Natrium und Salzsäure und in zahlreichen anderen Fällen. Die Erscheinung, daß Erstarrung (Entglasung), durch Erwärmen begünstigt wird, entspricht der Tatsache, daß sich die Neigung eines Gemisches von Sauerstoff und Wasserstoff

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I, 118, 1877; bei einem anderen Präparat gelang der Versuch nicht (Molekularphysik I, 712, 1888); Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, 1903, S. 34 Anm., konnte die Erscheinung auch nicht beobachten.

[2] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 696, 1888.

zur Umsetzung in Wasserdampf keineswegs durch Abkühlung, sondern im Gegenteil durch Erhitzung befördert wird[1]. Die Explosion von Pulver beim Erhitzen, die chemischen Reaktionen beim Abbrennen von Thermit usw. sind andere hierhergehörige Beispiele.

Nach der Molekulartheorie kann man sich im Fall der Verbrennung des Wasserstoffs hiervon die Vorstellung machen, daß Zerlegung sowohl der Moleküle von Wasserstoff, wie auch der von Sauerstoff in ihre Atome erforderlich ist, was bei gewöhnlicher Temperatur eine größere Kraft erfordert, als sie durch die molekularen Stöße erzeugt werden kann. Ähnlich wäre die amorphe Erstarrung zu deuten.

Wenn schon die Moleküle der Flüssigkeit einen weniger stabilen Komplex von chemischen Molekülen darstellen, als die der festen Modifikation, so sind sie, an und für sich betrachtet, immerhin beide stabil, und die mit sinkender Temperatur immer schwächer werdenden molekularen Stöße werden schließlich nicht mehr imstande sein, genügende Erschütterungen der Moleküle der flüssigen Modifikation hervorzurufen, um ein Übergehen derselben aus ihrer stabilen Gleichgewichtslage in die stabilere der Moleküle der festen Modifikation zu veranlassen.

Die molekularen Umbildungsvorgänge in der Lösung werden voraussichtlich auch ähnlich, wie eigentliche chemische Umbildungsprozesse, durch Anwesenheit fremder Substanzen beeinträchtigt werden. Somit ist zu erwarten, daß die Überkühlung einer Schmelze und ihre amorphe Erstarrung durch solche fremde Substanzen begünstigt werden. In der Tat ist es eine jedem Chemiker bekannte Tatsache, daß harzartige Körper meistens Gemische mehrerer Stoffe sind, und die Neigung zu kristallisieren in dem Maße zunimmt, wie die erzielte Reinheit der Substanz.

Daß auf die Existenz der verschiedenen Modifikationen in Schmelzfluß und Lösung die Anwesenheit von Verunreinigungen von Einfluß ist, wie man daraus erkennen kann, daß durch letztere das freiwillige Auskristallisieren dieser Modifikationen und deren Kristallisationsgeschwindigkeit wesentlich beeinflußt werden, ist ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit der Moleküle im festen und flüssigen Zustand, da ohne solche die Tatsachen wohl kaum verständlich wären.

Zincke beobachtete, daß labiles Benzophenon am leichtesten aus unreiner geschmolzener Substanz entsteht. Schaum erhielt beim Pentenketon die labile Form weniger häufig, nachdem er es mehrere Male durch Ausfrieren gereinigt hatte. Augenscheinlich können Verunreinigungen auch ganz von selbst durch längeres starkes Erhitzen der Schmelzflüsse entstehen. Es mag hier hingewiesen werden auf die Versuche Kronsteins bei Leinöl und anderen Substanzen, bei welchen auf diesem Wege eine Art von künstlichem Bernstein gewonnen werden konnte[2]; ferner darauf, daß die Entglasung gewöhnlich in Sphärokristallen erfolgt, und daß nach der oben gegebenen Theorie der Bildung von Sphärokristallen daraus auf die Einlagerung von Verunreinigungen in die Kristalle zu schließen ist[3].

Beispiele dafür, daß sich aus stark erhitzten und rasch gekühlten Schmelzen in der Regel statt der stabilen eine labile Modifikation ausscheidet, sind in dem Kapitel Monotropie in meiner Molekularphysik in Menge angegeben. Daß dabei wirklich Verunreinigungen eine Rolle spielen, kann man daraus schließen, daß, falls Umwandlung der gebildeten Kristalle in andere Modifikationen möglich ist, die Umwandlungsfähigkeit sich beeinträchtigt erweist, was kaum anders, als durch die Aufnahme von Verunreinigungen zu erklären sein dürfte. Derartige Beobachtungen sind auch von Schaum[4] gemacht worden. Er berichtet darüber:

»Die aus schwach erhitztem Benzophenon — selbst unter Zusatz von Verunreinigungen — erhaltenen metastabilen Proben sind sehr unbeständig; sie wandeln sich oft sehr schnell freiwillig um, unzweifelhaft aber bei Berührung oder Erschütterung. Dagegen ist die aus stark erhitztem Benzophenon erhaltene metastabile Form recht beständig, und zwar hängt die Stabilität nicht von der Beschaffenheit der Gefäßwände ab, sondern haftet vielmehr der Substanz selbst an; wurde dieselbe nämlich nach dem Schmelzen in Gefäße gefüllt, in denen bei anderen Versuchen das Benzophenon stets stabil erstarrt war, so bildete sie doch wieder die unbeständige Modifikation; auch ist jetzt Abkühlung in Kältemischungen nicht mehr erforderlich. Die Unempfindlichkeit solcher Proben metastabilen Benzophenons gegen äußere Einflüsse ist so groß, daß man dieselben auf dem Ambos mit dem Hammer bearbeiten kann, ohne daß Umwandlung eintritt«.

Ganz ähnliche Ansichten über die Natur der amorphen Körper wie die dargelegten äußert auch O. N. Witt[5] speziell in Hinblick auf die Konstitution von amorph erstarrter Quarzschmelze. Er sagt:

»Das entglaste Quarzglas der Natur oder, was dasselbe ist, der kristallisierte Quarz ist nicht identisch mit dem geschmolzenen und rasch abgekühlten Quarzglas, wie es die Technik jetzt zustande gebracht hat.

[1] O. Lehmann, Molekularphysik II, 436, 1889.
[2] Vgl. S. 214 Anmerkung.
[3] Siehe S. 121 u. 200. Bisher hat man allerdings Mischkristalle polymorpher Modifikationen für unmöglich gehalten.
[4] Schaum, Sitzber. d. Gesellsch. z. Beförd d. Naturwiss. Marburg 1901, S. 82.
[5] O. N. Witt, Prometheus 14, 126, 1902.

Chemisch von gleicher Zusammensetzung stellt der Kristallquarz die feste, das Quarzglas die überschmolzene flüssige Modifikation der reinen Kieselsäure dar.

Jedenfalls kann man damit rechnen, daß z. B. festes und flüssiges Naphthalin, feste und geschmolzene Stearinsäure, kurz ein und dieselben Körper im festen und im flüssigen Zustande wohl voneinander unterschiedene Individuen sind. Läßt man dies gelten, so kann man sich wiederum vorstellen, daß die feste Form irgend eines Körpers in seiner eigenen flüssigen Form entweder leicht oder schwer löslich sein kann. Ist letzteres der Fall, so wird aus einem bis zum Erstarrungspunkte abgekühlten Schmelzflusse irgend eines Körpers die feste Modifikation in dem Maße, in dem sie sich bildet, sich sofort abscheiden müssen.

In einem solchen Falle wird ein sicheres und sofortiges Erstarren eintreten, und von Überschmelzung wird nicht die Rede sein können. Ist aber die feste Form in der flüssigen löslich, so wird eine Verzögerung in der Erstarrung eintreten, wie sie häufig genug beobachtet wird und dadurch zum Ausdruck kommt, daß der Erstarrungspunkt irgend einer Substanz um eine gewisse Anzahl Grade tiefer liegt, als der Schmelzpunkt. In denjenigen Fällen aber, wo die Löslichkeit der festen Modifikation in der flüssigen außerordentlich groß wird, wird es zu den wahren Überschmelzungserscheinungen kommen, bei welchen die Ausscheidung des Festen außerordentlich stark oder sogar gänzlich aufgehalten wird. Ist dann außerdem die flüssige Modifikation an sich schon sehr viskos, so kann diese Viskosität durch die in ihr gelöste, feste Modifikation und gleichzeitig durch die Herabsetzung der Temperatur so sehr gesteigert werden, daß dem Rest der noch in flüssigem Zustande vorhandenen Substanz, die zur Bildung der festen Form erforderliche Beweglichkeit völlig abhanden kommt. In einem solchen Falle wird der Zustand der Überschmelzung auf unbegrenzte Zeit hinaus erhalten bleiben. Solche Substanzen in einem Zustande dauernder Überschmelzung sind alle Gläser«.

Einen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung, daß amorphe Körper Gemische mehrerer Modifikationen sind, kann man darin erblicken, daß selbst in den völlig erhärteten amorphen Körpern immer noch langsame molekulare Umbildungen sich vollziehen, worauf namentlich die Nullpunktsänderungen bei Thermometern hinweisen[1].

Eine interessante Beobachtung bei Aventuringlas von Salviati in Venedig, in welchem bekanntlich Kupferkristalle ausgeschieden sind, teilt Quincke[2] mit. »Zuweilen entstanden in altem Aventuringlas, das jahrelang am Tageslicht gelegen hatte, nach kurzer Beleuchtung mit Auerlicht oder Sonnenlicht plötzlich in der scheinbar klaren Glasmasse neue Kupferkristalle von 0,06 mm und kleiner an verschiedenen Stellen, meist vor der Fläche eines größeren Kristalls.«

Eigenartige Veränderungen beobachtete Kronstein bei glasig erstarrtem Styrol, indem mit der Zeit an der Oberfläche zahllose Sprünge entstanden, welche sich nach und nach ins Innere fortsetzten, so daß die zuerst durchaus glasige Masse in eine elfenbeinartig durchscheinende überging. An einem mir zur Verfügung gestellten Präparat konnte ich mich selbst davon überzeugen. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren hatte das Präparat wieder die anfängliche Beschaffenheit, der Versuch ließ sich also an demselben Präparat beliebig oft wiederholen.

Bei einer größeren Anzahl von Substanzen fand ich, daß hinsichtlich der Entglasung, d. h. der Kristallisation beim Wiedererwärmen bis in die Nähe des eigentlichen Erstarrungspunktes, die Zeit der Existenz des amorphen Körpers durchaus nicht gleichgültig war, so z. B. bei:

α-Triphenylguanidin. — Wurde der Schmelzfluß stark erhitzt und rasch abgekühlt, so erstarrte er amorph; wurde sofort wieder erwärmt, so ging er ebenso kontinuierlich wieder aus dem amorphen in den flüssigen Zustand über. Wurde das Präparat dagegen nach seiner Erstarrung einige Zeit der Ruhe überlassen und nunmehr erwärmt, so trat der stetige (kontinuierliche) Übergang in den flüssigen Zustand nicht mehr ein, sondern es erfolgte Kristallisation (Entglasung), und zwar in Sphärokristallen, wie in anderen Fällen[3].

Daß die Entglasung dann besonders leicht erfolgt, wenn die amorphe Masse einige Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen war, deutet darauf hin, daß selbst in der bereits ziemlich hart gewordenen Masse noch chemische Umsetzungen, sei es von labiler in stabile Modifikation, sei es von flüssiger in feste Substanz, möglich sind.

Eine eigentümliche Erscheinung, die sich in der Regel bei der Entglasung zeigt, ist ferner die, daß die Kristalle mit besonderer Leichtigkeit da wachsen, wo sie an Luftblasen angrenzen und dabei, die Luftblasen vor sich her schiebend, merkwürdige Formen annehmen, wie sie bedingt sind durch den zufälligen Weg, den die Luftblase

[1] Auch das Brüchigwerden der Fallröhren bei Sprengelschen Quecksilberluftpumpen, wobei allerdings die Erzeugung elektrischer Spannungen durch Reibung des Quecksilbers am Glas mit von Einfluß sein mag, gehört vielleicht hierher.

[2] Quincke, Verh. d. deutsch. Ges. 5, 107, 1903.

[3] O. Lehmann, Molekularphysik I, 708, 1888.

bei ihrer Verdrängung verfolgt (Fig. 463 u. 464). Die Erscheinung hat vermutlich ihren Grund in der Verschiedenheit der Oberflächenspannung der amorphen Masse im Hofe der wachsenden Kristalle und außerhalb desselben.



Fig. 463.



Fig. 464.

Im Zusammenhang mit den molekularen Umbildungsvorgängen bei sinkender Temperatur steht jedenfalls auch die eigentümliche Tatsache, daß bei manchen Körpern, z. B. Gläsern und Harzen, ein verhältnismäßig rascher Übergang vom flüssigen zum festen Zustand stattfindet, während in anderen Fällen die Überkühlung sehr weit getrieben werden kann, ohne daß die Zähigkeit der Flüssigkeit erheblich zunimmt, oder gar der feste Zustand erreicht wird.

Bereits Frankenheim[1] überzeugte sich davon, daß Schwefelglobuliten (siehe S. 112), im Gegensatz zu früher und später aufgestellten Behauptungen, durchaus flüssig sind, und Bütschli[2] hat neuerdings zahlreiche sorgfältige Beobachtungen angestellt, die bestätigen, daß dies auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zutrifft. Er sagt:

»Die flüssige Natur der Tropfchen läßt sich leicht durch Quetschen der Präparate auf dem Objektträger erweisen, wobei zahlreiche Tröpfchen zusammenfließen; ebenso auch durch Einfließenlassen von Wasser oder Glycerin zwischen das auf Wachsfüßchen aufgestellte Deckglas und den Objektträger, wobei die Strömungen hier und da reichlichen Zusammenfluß kleinerer Tröpfchen zu größeren hervorrufen.«

Stark erhitzter geschmolzener Schwefel ist bekanntlich leichtflüssig, beim Abkühlen wachst zunächst die Viskosität bis zu auffallend hohem Grade und nimmt dann wieder ab, so daß in der Nähe des Erstarrungspunktes die Masse leichter flüssig ist als in sehr hoher Temperatur. Die molekularen Umbildungen[3] — ohne solche läßt sich das Phänomen überhaupt nicht deuten — können also mit sinkender Temperatur sogar eine Abnahme der Viskosität herbeiführen. (Vgl. auch die Beobachtung bei Selen, S. 225.)

Auch bei flüssigen Kristallen, speziell von Äthylmethylazoxyanisol kann man zuweilen eine Unterkühlung bis zu gewöhnlicher Temperatur wahrnehmen. Bei der geringen Lösungsfähigkeit der kristallinisch-flüssigen Substanzen für andere Stoffe, sogar für die isotrop flüssige Modifikation, ist zu erwarten, daß der Gehalt an Molekülen der festen Modifikation selbst in der Nähe des Erstarrungspunktes ein außerordentlich geringer sein wird, und in der Tat ist Überkühlung hier eine seltene Erscheinung, und es tritt dabei keine merkliche Erhöhung der Zähigkeit ein.

Obschon nun die dargelegte Ansicht über das Wesen des amorphen Zustandes anscheinend allen beobachteten Tatsachen sich aufs beste anschmiegt, so ist sie doch auf energischen Widerspruch gestoßen. Schaum[4] sagt: »Lehmann erklärt die amorphen Körper — ganz in Übereinstimmung mit seiner Ansicht über den flüssigen Aggregatzustand — in der Weise, »daß die amorphe Erstarrung . . . . nichts anderes ist als Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welche nicht zur Kristallisation gelangte, sei es weil nur geeignete Kristallisationskerne fehlten, sei es, weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig ist, Kristalle zu bilden. Was sind denn aber diese festen Körper, die nicht zu kristallisieren vermögen. Das sind doch auch amorphe Substanzen, und die Erklärung derselben ist nicht durch die Theorie der amorphen Erstarrung erledigt«? . . .[5]

»Die nächstliegende und einfachste Erklärung für den amorphen Zustand hat Ostwald gegeben. Die amorphen Körper repräsentieren nichts anderes, als Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung . . . Dafür spricht vor allem der kontinuierliche Übergang derselben in die tropfbar-flüssige Form[6].«

Schaum meint offenbar so: Eine Glasmasse, welche durch langandauernde Erwärmung in Réaumursches Porzellan übergeht, muß, mag sie auch nach der landläufigen Ansicht als fest gelten, in Wirklichkeit flüssig sein, denn sie kristallisiert, d. h. sie erstarrt. Ein fester Körper kann nicht erstarren. Er fährt dann fort:

»Hiernach erscheint das Wesen der amorphen Substanzen durchaus einfach. Man darf sich wundern, daß diese naheliegende Erklärung des amorphen Zustandes noch so wenig Anklang gefunden hat.

Die Moleküle der Flüssigkeiten sind im allgemeinen mit denen der Gase identisch; nur in einzelnen Fällen sind sie von komplizierterem Bau, und zwar bei solchen Körpern, die auch in Gasform und in verdünnten Lösungen

[1] Frankenheim, Pogg. Ann. 111, 1, 1860.

[2] Bütschli, Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels. Leipzig 1900, S. 4.

[3] Bereits in Gehlers phys. Wörterbuch 4 (1), 499 wird darauf hingewiesen, daß das Zähwerden des flüssigen Schwefels beim Erhitzen sich nicht mit der Theorie von La Place in Übereinstimmung bringen lasse.

[4] Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1897, S. 33.

[5] Als Ursache mangelnder Kristallisationsfähigkeit kann man sich wohl Mangel an molekularer Richtkraft vorstellen. Dies würde dafür sprechen, daß isotrope Kristalle nicht etwa aus annähernd kugelförmigen Molekülen bestehen, d. h. Molekülen von geringer Richtkraft, sondern daß hier die Moleküle nicht parallel, sondern, Mallards Theorie entsprechend, in verschiedenartigen symmetrischen Stellungen angeordnet sind.

[6] Schaum, Lieb. Ann. 300, 207, 1898. Vgl. auch das Zitat von Fuchs S. 211.

Neigung zur Bildung komplexer Moleküle besitzen. Die Moleküle der kristallisierten Körper repräsentieren ebenfalls höchst einfache Gebilde, indem sie in den bisher untersuchten Fällen das gleiche oder das doppelte Gewicht besitzen, wie die Moleküle des betreffenden Körpers im Gaszustand.

Hieraus geht hervor, daß vor allem bei denjenigen Substanzen, deren Molekulargewicht im festen und im flüssigen Zustande das gleiche ist, jene Ansichten Lehmanns unhaltbar sind; denn von einer Lösung der festen in der flüssigen Form kann dann ebensowenig die Rede sein, als wie von einer chemischen Verschiedenheit der beiden Phasen.«

Später sprechen sich K. Schaum und F. Schoenbeck[1] in folgender Weise aus:

»Man sieht am Benzophenon also leicht, wie ein chemisches Individuum kontinuierlich in den amorphen »festen« Zustand übergehen kann, und wie wenig zweckmäßig die übliche Teilung der Aggregatzustände in »fest«, »flüssig« und »gasförmig« ist. Viel zweckmäßiger, auch mit Rücksicht auf die flüssigen Kristalle, erscheint die Trennung: »Kristallisiert«, »Amorph« und »Gasförmig.« Will man die Lehmannsche Erklärung für die Schmelzflüsse annehmen, so müßte man die Voraussetzung machen, daß die stabile Form beim Schmelzpunkt (im Schmelzfluß) teilweise sich in die labile zurückverwandeln lasse, was ausgeschlossen ist.

Es geht bekanntlich die labile Form z. B. des Benzophenons stets freiwillig in die stabile über. Erst bei einer über dem Schmelzpunkt gelegenen, daher praktisch unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zu erreichenden Temperatur würde die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne verlaufen können. ...

Noch absonderlicher würden natürlich die Verhältnisse bei Körpern liegen, die drei und mehr derartige Isomere besitzen. ... »Ganz entschieden beweisen alle diese Betrachtungen, eine wie folgerichtig durchgeführte einleuchtende Theorie man auch auf einer nicht haltbaren Grundlage aufbauen kann. Eine solche Erfahrung muß stets daran erinnern, in allen Hypothesen nicht mehr sehen zu wollen, als ein Zweckmäßigkeitsmittel, eine Hilfe für die Systematik.«

Schaum[2] übersieht hierbei offenbar, daß nach der kinetischen Theorie die Moleküle verschieden große kinetische Energie, d. h. verschieden hohe Temperatur besitzen, also recht wohl einzelne derselben eine so hohe Temperatur besitzen können, daß Umbildung in die flüssige und Rückumwandlung in die labile Modifikation möglich ist. Die Dissoziationsvorgänge erscheinen bekanntlich ganz allgemein nur unter analogen Annahmen verständlich; Auch das was Schaum bezüglich der Hypothesen sagt, trifft, obschon im Prinzip richtig, im vorliegenden Falle nicht zu. Nicht die Annahme der stofflichen Verschiedenheit eines Körpers von seinem Schmelzfluß ist eine Hypothese, das ist vielmehr das unmittelbare Beobachtungsergebnis. Eine Hypothese aber ist die Behauptung, diese anscheinend verschiedenen Modifikationen seien molekular identisch. Um das betreffs der Hypothesen Gesagte richtig anzuwenden, wäre gerade umgekehrt die Ansicht von Schaum zu verwerfen. Die Macht der Gewohnheit hat hier eine sonderbare Verwirrung der Begriffe herbeigeführt.

Es wäre, wie man sieht, sehr zu wunschen, daß nicht wie bisher die Kontinuitätshypothese als unantastbares Axiom in allen Lehrbüchern den Betrachtungen zugrunde gelegt würde, ohne die Möglichkeit einer anderen Auffassung auch nur zu erwähnen, um so mehr als die Hypothese keineswegs geeignet ist, die Tatsachen zu erklären und sich mit verschiedenen Tatsachen, insbesondere der Existenz flüssiger Kristalle, direkt im Widerspruch befindet.

Auch Tammann[3] schließt sich der Ostwaldschen Auffassungsweise[4] an. Nach seiner Ansicht ist künftig als »fester« Körper ein solcher zu bezeichnen, welcher bei Erhöhung der Temperatur sprungweise in eine isotrope Flüssigkeit übergeht.

»Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisiert, daß in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Teil derselben von der Richtung abhängen, das flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung.«

Ersteres trifft für die Kristalltropfen zu, sie sind also der Tammannschen Definition zufolge feste Körper und müssen der oben gegebenen Definition des Kristallbegriffes gemäß unter die gewöhnlichen festen Kristalle eingereiht werden.

Freilich sieht sich schon Tammann selbst genötigt, auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, welche sich der Einführung der neuen Definition des festen Zustandes entgegenstellt, daß amorphe Stoffe, z. B. Gegenstände aus gewöhnlichem Glas oder geschmolzener, amorph erstarrter Quarz, selbst wenn sie Diamanthärte hätten, als Flüssigkeiten zu bezeichnen wären.

Auch Schaum[5] bemerkt diese Schwierigkeit, hält sie aber für unbedeutend.

---

[1] K. Schaum und F. Schoenbeck, Ann. d. Phys. 8, 658, 1902.
[2] Siehe auch K. Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1897, S. 8.
[3] Tammann, Wied. Ann. 62, 284, 1897.
[4] W. Ostwald, Grundriß 146, 1890; Lehrb. d. allg. Chem. (2) 2, 700, 1899.
[5] K. Schaum, Dissert. Marburg 1897; Lieb. Ann. 300, 208, 1898.

Dabei kann nicht einmal das Glas oder amorph erstarrter Quarz wie die meisten anderen Körper durch starken Druck zum Fließen gebracht werden.

So sagt Spring:

»Il est bien entendu, que cette faculté des corps solides de fluer, varie beaucoup d'une substance a une autre. Il est des corps qui, comme le verre ou le quartz refusent absolument de se mouler et ne passent même pas par l'orifice du cylindre de Tresca, ou bien ils le traversent en poudre plus ou moins fine . . .«

Stellen wir uns ein gewöhnliches Trinkglas vor, in welchem kristallinisch flüssiges p-Azoxyanisol enthalten ist, eine Masse so leicht beweglich wie Wasser, so ist, wie schon in der Einleitung (S. 2) erwähnt wurde, nach Tammann dieser leicht flüssige Inhalt als fester Körper, das amorphe starre Glas dagegen als Flüssigkeit zu bezeichnen!

Nach Schaum ist der Inhalt ein flüssiger fester Körper, das Glas eine feste Flüssigkeit.

Ich glaube, daß man zugeben wird, daß durch derartige, allem bisherigen Sprachgebrauche widersprechenden Konsequenzen die Unhaltbarkeit der Ostwald-Tammann-Schaumschen Definitionen ohne weiteres dargelegt wird.

Auch Spring und Roozeboom äußern sich im gleichem Sinne. Ersterer sagt (l. c. S. 329):

»On a cru éviter toute difficulté en réservant le qualificatif solide aux corps cristallisés, les corps amorphes étant alors regardés comme des liquides visqueux à l'extrême. Mais les travaux de O. Lehmann on fait voir qu'il existe des cristaux fluides: la nature d'un cristal n'étant pas influencée par un changement dans l'arrangement des molécules. Le réseau, ou le systeme de points dans lequel les molécules sont rangées, n'est que d'importance secondaire, il ne détermine pas, en première ligne, les propriétés physiques des corps.«

Roozeboom[1], dessen Ansicht ebenfalls schon oben (S. 2) erwähnt wurde, äußert sich in folgender Weise:

»Es wäre also wohl besser, den Gegensatz nicht mehr wie früher zwischen fest und flüssig, sondern kristallisiert und amorph zu definieren . . . .

Das Resultat ist dann, daß niemals ein kontinuierlicher Übergang zwischen kristallisiert und amorph konstatiert ist, und daß unabhängig vom Grade der Fluidität der kristallisierte Zustand sich durch regelmäßige Orientierung der Moleküle und damit zusammenhängende Richtkraft äußert, welche im amorphen Zustande fehlt.

Die oben S. 80 beschriebenen, schwach doppeltbrechenden und scheinbar isotropen Mischungen stellen aber augenscheinlich Übergänge zwischen dem amorphen und kristallisierten Zustand dar, und im Prinzip muß es gelingen, bei Anwendung passender Substanzen völlig stetige Übergange bis zu durchaus isotropen Flüssigkeiten zu finden, welche auch amorph erstarren können. (Vgl. Schluß des Kapitels: Doppelbrechung durch Druck.)

Ein wesentlicher Unterschied der pseudoisotropen Übergangsformen von amorphen Körpern besteht darin, daß sie einen bestimmten Umwandlungspunkt besitzen. Die Doppelbrechung verschwindet beim Erhitzen plötzlich. Die Grenze gegen die flüssige Modifikation bleibt stets scharf. Mutmaßlich wird aber bei größeren Zusätzen von fremder Substanz der Schmelzpunkt verwaschen. Gleiches gilt auch für die Löslichkeit.

Es wäre sogar recht wohl denkbar, daß einmal eine Substanz aufgefunden würde, deren flüssig kristallinische Modifikation mit steigender Temperatur infolge Dissoziation ihrer (physikalischen) Moleküle allmählich in die isotrop flüssige übergeht und dabei allmähliches Erlöschen der chromatischen Polarisation zeigt, wie es bei jenen Gemischen chemisch verschiedener Substanzen beschrieben wurde. Das außerordentlich hohe Maß der molekularen Richtkraft scheint indes die Zumischung fremder Substanzen zu flüssigen Kristallen, wie namentlich die Färbungsversuche (S. 79) gezeigt haben, außerordentlich zu erschweren, und damit mag es auch zusammenhängen, daß eine Substanz von gedachter Art noch nicht gefunden wurde oder überhaupt nicht existiert.

Roozeboom macht aus diesem Grunde einen merkwürdigen Unterschied zwischen der Bezeichnung »flüssige Kristalle« und »kristallinische Flüssigkeiten«, indem er wohl zugibt, daß die fraglichen Stoffe flüssig sind, aber es für unzulässig hält, sie als Flüssigkeiten zu bezeichnen. Er schreibt (l. c. S. 146): »Wir haben somit in den fließenden oder flüssigen Kristallen gar keinen neuen Zustand, sondern Repräsentanten des Kristallzustandes mit dem äußersten Grade der Beweglichkeit. Daher ziehe ich auch den Namen: »fließende oder flüssige Kristalle« dem »kristallinischer Flüssigkeiten« vor.

Es ist noch ein anderer Grund, der dazu führt, die fließenden Kristalle zu den Kristallen und nicht zu den Flüssigkeiten zu rechnen. Die fließenden Kristalle haben größeres spezifisches Gewicht als die aus ihnen hervorgehende isotrope Flüssigkeit (siehe unter 5) und trennen sich daher von dieser als untere Schicht ab. Wollte man sie nun zu den Flüssigkeiten rechnen, so hätte man hier das erste Beispiel von Stoffen, die in zweierlei flüssigen Formen auftreten, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, und deren Existenzgebiete daher durch eine

[1] Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1901, S. 153.

Umwandlungstemperatur getrennt sind. (Bei dieser Auffassung wäre also auch Schmelzpunkt der richtige Name für die untere Existenzgrenze der fließenden Kristalle. Nun sind aber nach unserer jetzigen Erfahrung sogar alle polymeren und tautomeren Formen derselben Substanz im flüssigen Zustande immer homogen mischbar. Deshalb wäre es sehr sonderbar, wenn die fließenden Kristalle diese Eigenschaft nicht zeigten, umsomehr, als z. B. beim Azoxyanisol die Molekulargröße in beiden Zuständen die gleiche ist. Hierin sehe ich einen neuen Grund für die Meinung, daß ihr Hauptmerkmal nicht in der Fluidität, sondern im Kristallisiertsein zu suchen ist.«

Wäre es nun wirklich zutreffend, daß, den dargelegten Ansichten entsprechend, die Worte fest und flüssig sich überhaupt nicht zur Bezeichnung des Zustandes eines Körpers eigneten und ersetzt werden müßten durch die Begriffe kristallisiert und amorph, so hätte dies natürlich die weitere Konsequenz, daß an Stelle der bisherigen Hauptkapitel der Mechanik die als Geostatik und Geodynamik beziehungsweise Hydrostatik und Hydrodynamik bezeichnet werden, andere treten müßten, welche als Statik und Dynamik der kristallisierten, beziehungsweise der amorphen Körper zu bezeichnen wären. Aber wie sollten hier die Gleichungen anzusetzen sein, wenn nicht mehr zwischen Körpern ohne und mit Elastizität unterschieden werden dürfte? Geschähe dies aber, so wäre man wieder auf dem alten Standpunkt und müßte die Existenz flüssiger Kristalle zugeben!

Am einfachsten kann man wohl die Unhaltbarkeit der Tammannschen Auffassung erkennen, wenn man berücksichtigt, daß Flüssigkeiten beim kritischen Punkt kontinuierlich in den Gaszustand übergehen können. Ist die kontinuierliche Zustandsänderung bei der amorphen Erstarrung ein Grund, den erstarrten Körper als Flüssigkeit zu bezeichnen, so läßt sich nicht einsehen, warum er nicht vielmehr als Gas bezeichnet werden soll, da ja die Flüssigkeit durch stetige Zustandsänderung aus einem gasförmigen Körper hervorgegangen sein kann. Statt kristallisiert und amorph hätte man also zu unterscheiden, kristallisiert und gasförmig, und zu den gasförmigen Körpern wäre beispielsweise auch ein gewöhnliches Trinkglas zu rechnen.

Auf eine eigentümliche Schwierigkeit machte Ostwald aufmerksam. Wenn, wie dargelegt wurde, die Anisotropie der flüssigen Kristalle auf Anisotropie der Moleküle beruht, so müßte man schließen, daß die Moleküle isotroper Flüssigkeiten, sowie amorpher Körper selbst isotrop, also etwa kugelförmig seien. Nun bilden sich aber aus solchen Körpern bei der Erstarrung, bezw. Entglasung doppeltbrechende Kristalle. Hierzu bemerkt nun Ostwald[1]:

»Insbesondere scheint eine notwendige Konsequenz . . . die zu sein, daß die isotropen Flüssigkeiten, d. h. alle mit ganz wenig Ausnahmen (der flüssigen Kristalle), aus isotropen Molekülen bestehen. Wie können aber isotrope Moleküle beim Erstarren durch Zusammenlegung irgendwelcher Art (welche der Verf. hierbei annimmt) anisotrope Molekulargruppen geben, während die Flüssigkeiten doch meist anisotrop kristallisieren?«

Der Einwand knüpft an eine Frage an, die ich selbst aufgeworfen hatte. In meiner Arbeit über tropfbarflüssige Kristalle[2] heißt es nämlich:

So gut feste Körper in verschiedenen Systemen auftreten können, muß dies auch bei flüssigen möglich sein, umsomehr, da, wie die Beobachtungen an den Präparaten Reinitzers gelehrt haben, sehr intensive Doppelbrechung, also optische Anisotropie noch bei solchen Kristallen auftritt, die dem Flüssigkeitszustande ungemein nahe stehen, wenn nicht vielleicht bereits demselben zugehören. Jedenfalls existiert keinerlei Zusammenhang zwischen der Größe der Elastizitätsgrenze und der Größe der Doppelbrechung.

Auffallend bleibt freilich der Umstand, daß doppeltbrechende Flüssigkeiten so ungemein selten sind, daß sie sich bis jetzt überhaupt der Entdeckung entzogen. Bedenkt man aber, daß schon häufig bemerkt wurde, daß bei Substanzen mit mehreren enantiotropen Modifikationen (z. B. bei salpetersaurem Ammoniak) mit steigender Temperatur das Kristallsystem einem höheren Symmetriegrade sich nähert, also den höchsten Temperaturen das reguläre System entsprechen müßte, so erscheint die Annahme dieses Systems für nicht doppeltbrechende wachstumsfähige Flüssigkeiten einigermaßen begründet.

Zum gleichen Resultat führt auch die Molekulartheorie, wofern wir nämlich die Moleküle fester Körper als größere, diejenigen flüssiger Körper als kleinere Komplexe einfacher chemischer Moleküle betrachten. Die intensiven Polarisationserscheinungen unserer flüssigen Moleküle weisen darauf hin, daß nicht die Art der Zusammenlagerung, sondern der eigentümliche Bau des physikalischen Moleküls Ursache der Doppelbrechung ist. Diese wird somit in um so geringerem Maße eintreten, je kleiner das Molekül, d. h. aus je weniger chemischen Molekülen es sich zusammensetzt, und je mehr es sich der einfachen Kugelgestalt nähert. Daß den Schmelzflüssen die Doppelbrechung meist völlig fehlt, erscheint demnach nicht als sehr auffallend.

Flüssige Kristalle des regulären Systems wären frei von Doppelbrechung und Trübung und müßten genau wie eine gewöhnliche Flüssigkeit aussehen; selbst die Unterscheidung durch die Rotationsfähigkeit wäre unmöglich,

[1] W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. 7. 228, 1891. Vgl. auch S. 228 Anmerk. 5.

[2] O. Lehmann, Wied. Ann. 40, 406, 1890.

da eine Verschiedenheit der Reibung auf der Oberfläche nach verschiedenen Richtungen, der Symmetrie halber, ebenfalls ausgeschlossen wäre. Man kann deshalb wohl mit Recht die Frage aufwerfen, ob nicht überhaupt alle isotropen Flüssigkeiten als kristallisiert zu betrachten seien. Schon der Umstand, daß flussige Kristalle nur äußerst schwer fremde Körper in sich auflösen, während dagegen das Lösungsvermögen nicht doppeltbrechender Flüssigkeiten ein oft außerordentlich hohes zu sein pflegt, spricht aber dagegen, daß diesen eine reguläre Kristallstruktur zukommen könnte. Diese Eigentümlichkeit scheint auf ein sehr geringes Maß molekularer Richtkraft hinzuweisen, wodurch auch die Isotropie ohne Annahme isotroper Moleküle verständlich wird, da ein Aggregat ungeordneter Moleküle natürlich keine Doppelbrechung zeigen kann[1]. (Vgl. auch S. 228 Anm. 5 und S. 230, Roozeboom.)

Ebenso wie bei den beschriebenen pseudoisotropen Körpern können wir uns aber auch direkt davon überzeugen, daß die meisten amorphen Körper, entgegen Ostwalds Annahme, anisotrope Moleküle enthalten, welche nur durch beigemischte fremde Substanzen gehindert sind, parallele Richtung anzunehmen, oder sich in ein Raumgitter zu ordnen dadurch, daß sie in optischer Hinsicht gegen Druck und andere deformierende Kräfte in ähnlicher Weise, wenn auch nicht in gleichem Maße, empfindlich sind wie die erwähnten Übergangsformen. Es gehören hierher die Erzeugung von Doppelbrechung durch Druck, durch elektrische und magnetische Kräfte bei festen und flüssigen Körpern, sowie die Polarisationserscheinungen bei rasch gekühlten Gläsern, z. B. Glasträncn (siehe S. 179)[2].

3. Doppelbrechung durch Druck.

Wenn gesagt wurde, Anisotropie gehört zum Begriff eines Kristalls, so ist zu berücksichtigen, daß sich dieselbe nicht bezüglich aller Eigenschaften zu äußern braucht. Beispielsweise sind die regulären Kristalle in optischer Hinsicht isotrop. Es wäre auch denkbar, daß dies auch für die übrigen Eigenschaften zutreffen könnte, so daß selbst Anisotropie nicht unbedingt zum Begriff eines Kristalls gehört, sondern nur noch die Eigenschaft, zu wachsen in dem auf S. 137 angedeuteten Sinne, als einziges Unterscheidungsmerkmal von amorphen Körpern übrig bleibt[3], im Gegensatz zu der auf S. 2, Anmerkung 5 zitierten Definition Tammanns, welcher zufolge die zwei Hauptzustände sind: isotrop (gasförmig, flüssig, amorph), anisotrop (verschiedene polymorphe Kristallarten).

Diese Klassifikation trifft umso weniger zu, als, wie gesagt, unter Umständen auch ein amorpher Körper anisotrop sein kann, wenn auch nicht gleichmäßig wie ein Kristall.

Dadurch, daß eine amorphe Substanz durch Druck doppeltbrechend gemacht wird, erhält sie nicht die Eigenschaft, zu wachsen, sie verwandelt sich nicht in einen Kristall, wie es der Fall sein müßte, wenn das Wesen des amorphen Zustandes lediglich in ungeordneter Lagerung der Moleküle bestände, sie bleibt vielmehr ein Gemisch mehrerer Modifikationen wie zuvor und ändert ihre Eigenschaften nicht oder wenigstens nicht in bemerkbarer Weise.

Ambronn[4] sagt:

»Bekannt ist, daß man durch mechanischen Druck aus markhaltigen Nerven das Myelin in Form von Tropfen herauspressen kann; diese Tropfen zeigen im polarisierten Lichte ein positives Kreuz. Es erinnert das optische Verhalten des Myelins, mit welchem dasjenige des Lecithins vollkommen übereinstimmt, an die von Lehmann beschriebenen Körper, welche im flüssigen Aggregatzustand nach seiner Anschauung kristallinische Struktur haben sollen«.

Man hat deshalb auch mehrfach den Vorschlag gemacht, die flüssigen Kristalle den durch Druck usw. doppeltbrechend gewordenen Stoffen zuzurechnen und einfach als »doppeltbrechende Flüssigkeiten« zu bezeichnen. Dieser Vorschlag läßt indes außer Acht, daß unsere Flüssigkeiten nicht nur in optischer Hinsicht anisotrop sind und sich auch von anderen doppeltbrechenden Flüssigkeiten, z. B. solchen, welche infolge heftiger mechani-

---

[1] Es wäre wohl denkbar, daß auch anisotrope Flüssigkeiten existieren, die sich in optischer Hinsicht isotrop verhalten, ähnlich wie reguläre Kristalle wohl optisch isotrop sind, nicht aber bezüglich der inneren Reibung und anderer Eigenschaften.

[2] Vgl. Nägeli, Kgl. bayr. Akad. 8. März 1862; Kundt, Pogg. Ann. Jubelband 622, 1874; N. J. C. Müller, Handb. d. Botanik I, 1880, V. v. Ebner, Untersuchungen über die Anisotropie organischer Substanzen, Leipzig 1882; Ambronn, Ber. d. deutsch. bot. Ges. **6**, 226, 1882; A. Zimmermann, ibid. **2**, 47, 1883 und Molekularphys. Untersuchungen, Berlin 1883; Schwendener, Berl. Monatsber. 659, 1887; Ambronn, Ber. d. deutsch. bot. Ges. **7**, 103, 1889; Ber. d. sächs. Ges. 3. Aug. 1891; Zimmermann, ibid. **9**, 81, 1891; Ambronn, Wied. Ann. **38**, 159, 1892; Zeitschr. f. Kryst. **19**, 507, 1891; Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, 7. Dez. 1896; ibid. 6. Juni 1898; Mack, Wied. Ann. **69**, 801, 1899; Natanson, Beibl. **25**, 759, 1901; Hill, Zeitschr. f. Kryst. **34**, 201, 1901; Beibl. **26**, 944, 1902; G. de Metz, Compt. rend. **134** 1353, 1902; Beibl. **26**, 788, 1902.

[3] In diesem Fall würde es schwierig, kristallinische Flüssigkeiten von amorphen zu unterscheiden, da Flüssigkeitstropfen unter allen Umständen das Vermögen haben, in Lösungen zu wachsen. Beweisend wäre nur diskontinuierliche Umwandlung in eine andere isotrope Flüssigkeit. Vermutlich können kristallische Flüssigkeiten auch nicht kontinuierlich in Dampf übergehen, es existiert für sie kein kritischer Punkt.

[4] Ambronn, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. **42**, 425, 1890.

scher Strömungen oder elektrischer Einwirkungen das Licht doppelt brechen[1], sehr wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie molekulare Richtkraft besitzen, d. h. daß beim Wachstum die neu angelagerten Schichten dieselbe Anisotropie zeigen, und daß die Struktur nicht durch äußeren Zwang aufrecht erhalten wird, vielmehr bei den mannigfaltigsten und eingreifendsten Störungen immer, soweit es nur denkbar ist, erhalten bleibt. Gerade diese Eigentümlichkeit ist charakteristisch für die flüssigen Kristalle und kommt durch die Bezeichnung doppeltbrechende oder anisotrope Flüssigkeiten nicht zum Ausdruck.

Retgers spricht die Meinung aus: »Die doppeltbrechenden Flüssigkeiten Lehmanns fallen vielleicht in die Kategorie der stark doppeltbrechenden Haare, Wollfasern usw., welche jeder wohl schon unter dem Mikroskop entweder zufällig oder absichtlich beobachtet hat, und welche oft kräftig zwischen den gekreuzten Nikols polarisieren, dem ungeachtet amorph, d. h. nicht kristallinisch sind und nur inneren Spannungen ihre Doppelbrechung zu verdanken haben.« Verhielte es sich wirklich so, so wären allerdings die flüssigen Kristalle keine Kristalle, denn:

»Man kann amorphe Körper, z. B. Glas oder Gelatine, drücken, so viel man will, niemals werden Kristallflächen zum Vorschein kommen[2], niemals wird die Struktur kristallinisch werden«.

Nach Hill[3] wächst die Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten anfangs mit der Deformation bis zu einem bestimmten Grade und wird dann konstant bis zu einem Grenzwert, wobei Bruch eintritt und damit plötzliches Nachlassen des Doppelbrechung.

G. de Metz[4] kommt zu dem auch schon von anderen konstatierten Ergebnis, daß die Doppelbrechung durchaus nicht der Zähigkeit der Körper parallel geht und bei manchen Flüssigkeiten, so z. B. bei Dammarlack, Kopallack und Kollodium noch kurze Zeit nach der Deformation bestehen bleibt, woraus er auf eine Ähnlichkeit mit dem Verhalten flüssiger Kristalle schließt.

Von besonderem Interesse erscheinen die Versuche von v. Scherr-Thoss[5], welcher intensiven, künstlichen Dichroismus erzeugte durch kräftiges Aufstreichen sehr dünner Schichten amorpher Farbstoffe, z. B. von Alizarin, Indigo, Karmin, chrysaminsaurem Kali und Ammoniak auf Glasplatten.

Eingehende Untersuchungen über die Entstehung temporärer Doppelbrechung in Flüssigkeiten durch elektrische Kräfte hat neuerdings W. Schmidt ausgeführt[6].

Bleibende Doppelbrechung durch elektrische Kräfte erzielte Kundt (und neuerdings auch F. Braun) bei Herstellung dünner Metallspiegel durch elektrische Zerstäubung auf Glasplatten[7].

Dessau[8] schreibt darüber:

»Die Ursache der beschriebenen regelmäßigen Doppelbrechung erblickt Herr Prof. Kundt in der besonderen Lagerung der einzelnen Teilchen, welche, elektrisch geladen, einander abstoßen und infolge dessen eine Anordnung erhalten, die auf allen Stadien die gleiche sein muß«.

»Erhitzt man rein metallische Platinspiegel, welche das Kreuz zeigen, solange man will, so tritt dasselbe nach dem Erkalten stets wieder auf; erhitzt man dagegen einen in Luft hergestellten, oxydierten Platinspiegel mit Nobilischen Ringen, so zerfällt die Sauerstoffverbindung; die Ringe verschwinden und machen der reinen Färbung des metallischen Platins Platz; zugleich ist aber auch die frühere Doppelbrechung verschwunden oder doch nur sehr schwach vorhanden, wenn die ursprüngliche Schicht neben dem Oxyd auch reines Metall enthielt, dessen Doppelbrechung durch die Wärme nicht alteriert wird«.

Über Doppelbrechung durch Magnetismus haben Kerr und Majorana Beobachtungen veröffentlicht[9].

Nach neueren Versuchen von Kerr[10] ordnet sich in Wasser suspendiertes Fe_3O_4 im Magnetfeld in die Kraft-

[1] J. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 34, 1894.

[2] Gemeint ist wohl beim Einlegen in eine Lösung. Lösungen von Glas und Gelatine aber gibt es nicht, wenigstens nicht solche, in welchen ein eingelegtes Stück Glas, bzw. Gelatine weiterwachsen würde. Siehe auch Quincke, Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen, Sitzber. Berl. Akad. 7, 258, 1904. Es heißt dort: »Vegetabilische Membranen und tierische Gewebe sind aufgequollene oder geschrumpfte Schaummassen oder Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern. Die Wände dieser Schaumkammern sind in dilatiertem Zustand erstarrt, wenn die organischen Substanzen dauernde Doppelbrechung zeigen.« Nach F. Braun, Phys. Zeitschr. 5, 199, 1904, können auch mechanische Gemische isotroper Dielektrika mit verschiedener Dielektrizitätskonstante Anisotropie zeigen.

[3] G. Hill, Phil. Mag. (6) 2, 524, 1901. Die frühere Literatur siehe bei Ambronn, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 6. Juni 1898.

[4] de Metz, Compt. rend. 134, 1353, 1902.

[5] v. Scherr-Thoss, Wied. Ann. 6, 270, 1879.

[6] O. Lehmann, Molekularphysik I, 833, 1888; W. Schmidt, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten, Dissertat. Göttingen 1901.

[7] Kundt, Wied. Ann. 27, 59, 1886; Braun, Sitzber. Berl. Akad. 4, 154, 1904.

[8] Dessau, Wied. Ann. 29, 374, 1886.

[9] Siehe auch Ambronn, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 3. Aug. 1891, über das Verhalten doppeltbrechender Gelatineblättchen gegen Magnetismus und Elektrizität; Voigt, Zur Theorie der Einwirkung eines elektrostatischen Feldes auf die optischen Eigenschaften der Körper. Wied. Ann. 69, 297, 1899.

[10] Kerr, Beibl. 27, 60, 1903.

linien und verhält sich dann optisch wie ein Hertzsches Drahtgitter oder ein optisch einachsiger Kristall. Nach Majorana[1] werden Lösungen von Eisenchlorür usw. im magnetischen Felde doppeltbrechend. Sie verhalten sich dann wie einachsige Kristalle parallel den Kraftlinien und zeigen auch Dichroismus.

Die Erzeugung optischer Anomalien in Kristallen durch Druck pflegte man früher ebenso wie die in amorphen Körpern hervorgebrachte Doppelbrechung durch Spannungszustände zu erklären. Nachdem nunmehr durch die Entdeckung der Existenz flüssiger Kristalle nachgewiesen ist, daß die Doppelbrechung mit Spannungszuständen direkt nichts zu schaffen hat, sondern durch die Anisotropie der Moleküle bedingt wird, und nachdem solche optische Anomalien insbesondere bei regulären Kristallen beobachtet wurden, deren Moleküle man früher für isotrop hielt, gewinnt die zuerst von Mallard (1876) aufgestellte Ansicht, daß reguläre Kristalle und allgemein Kristalle von höherer Symmetrie aufzufassen seien als »isomorphe Mischung gleicher Raumgitter von verschiedener Lage«, und die anomalen Erscheinungen durch das Vorherrschen des einen oder anderen dieser Raumgitter bedingt sein sollen, bedeutend an Wert[2].

Ambronn[3] äußert sich hierüber, indem er an die bereits von Biot gemachten Annahmen erinnert:

»Im spannungslosen Zustande optisch isotrope Körper sind aus antagonistisch wirkenden und deshalb sich gegenseitig neutralisierenden Teilchen aufgebaut, deren Lagerung beim Eintreten ungleichmäßiger Spannungen so weit gestört wird, daß jene Kompensation nicht mehr vollständig besteht. Bei isomorphen Mischkristallen könnten z. B. Moleküle der isomorphen Substanz in bestimmter Weise in jene Gruppen (Mallardsche Gruppierung) eintreten und durch ihre etwas abweichenden Eigenschaften die Isotropie aufheben. Ebenso wäre natürlich auch denkbar, daß heteromorphe Verunreinigungen, die ja häufig genug vorkommen, den isotropen Zustand veränderten.« ...

»Wir haben bereits gesehen, daß man Substanzen, wie Kanadabalsam, die für sich beim Ausziehen in Fäden keine Doppelbrechung zeigen, diese durch Beimischung kristallinischer Körper in sehr fein verteiltem Zustande verleihen kann, in dem die letzteren in den Fäden orientiert werden, und ihre Wirkungen sich summieren[4].« ...

Wenn also, sagt Ambronn, die optischen Anomalien der Kristalle nach Klein mit jenen Gelatinepräparaten verglichen werden sollen, so liege es jedenfalls am nächsten, dabei auch an eine Änderung in der Orientierung an sich schon anisotroper Teilchen zu denken. Ist die Isotropie in den regulären Kristallen, die häufig solche Anomalien zeigen, durch bestimmte Gruppierungen anisotroper Kristallmolekule erzeugt, so werden schon sehr viel geringere Deformationen, die vielleicht im Laufe des Wachstums oder infolge anderer Einflüsse entstehen, hinreichen, um eine merkbare Störung der Isotropie hervorzurufen. Die resultierenden Anomalien werden dann ganz, wie dies Mallard annimmt, von der Art des molekularen Aufbaues abhängen. Es ließe sich z. B. für das optische Verhalten des Flußspats eine Vorstellung bilden, wonach dessen Kristallmoleküle an sich schon als optisch einachsig negativ anzusehen seien, und zwar so, daß ihre größte räumliche Ausdehnung mit der optischen Achse zusammenfalle. Nimmt man weiter an, daß diese Moleküle gewissermaßen in Drillingsstellungen mit ihren Achsen parallel zu den drei vierzähligen Symmetrieachsen den Kristall aufbauen, so läßt sich daraus leicht ableiten, wie bei Komprimierung in verschiedener Richtung ein verschiedener Effekt erzielt werden kann.

Spannungen können also auch bei regulären Kristallen Doppelbrechung nur dadurch hervorrufen, daß sie die anisotropen Moleküle aus der Lage, in welcher sich ihre Einwirkung auf das polarisierte Licht gegenseitig aufhebt, herausbringen.

Versuche hierüber sind namentlich von Klocke (1880), Klein (1884), Brauns (1886) und Pockels[5] ausgeführt worden. Brauns beschreibt die Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Platte von Sylvin senkrecht zu einer Würfelfläche gepreßt wurde, mit folgenden Worten:

»Solange die Schraube der Presse angezogen, und die Druckrichtung der kleineren Elastizitätsachse des eingeschobenen Gipsblättchens parallel war, so erschien die Platte über ihre ganze Ausdehnung hin in einem gleichmäßigen Blau, die kleinere Elastizitätsachse in der Platte fiel also eigentümlicherweise mit der Druckrichtung zusammen, gerade umgekehrt wie beim Steinsalz. Brachte man die Platte ein wenig aus dieser Lage, so traten deutlich Streifensysteme hervor. Vollkommene Auslöschung der Platte trat in keiner Lage ein. Löste man die Schraube, so wurde die Doppelbrechung merklich schwächer, nur nicht in der Richtung der Streifen, welche jetzt erst besonders gut hervortraten. Die je in derselben Richtung verlaufenden Streifen erschienen wie beim Steinsalz nach Einschaltung

[1] Majorana, Naturw. Rundschau 17, 466, 1902; Beibl. 27, 92, 1903. Vgl. auch F. Braun, Phys. Zeitschr. 5, 202, 1904.

[2] Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 72, 1894.

[3] Ambronn, Sitzber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 6. Juni 1898.

[4] Groth, Phys. Kryst. S. 133, empfiehlt hierzu, eine Mischung von Wachs und Harz zwischen zwei Glasplatten zu pressen. Bringt man dieselbe in ein Polarisationsinstrument mit konvergentem Licht, so zeigt die Platte sehr schön die Interferenzfigur eines einachsigen Kristalls.

[5] Pockels, Wied. Ann. 39. 440, 1890. Über Plastizität von rhomboedr. Salpeter siehe Mallard, Bull. soc. min. 1882, No. 7.

des Gipsblättchens bald blau, bald gelb, es haben also auch hier abwechselnd Verdichtungen und Verdünnungen der Masse stattgefunden«.

Einen besonders interessanten Fall bleibender Doppelbrechung beobachtete Reusch[1] beim Durchbohren einer Steinsalzplatte.

»Durchbohrt man eine quadratische Platte in der Mitte, indem man einen kleinen Metallbohrer mit kleinstem Zwange[2] zwischen den Fingern dreht, so haben nach beiden Diagonalen bleibende Verdichtungen stattgefunden, und die Platte zeigt im Polarisationsinstrument mit Gipsplatte eine blumenartige Figur, in welcher die Farben ähnlich verteilt sind, wie in einer Alaunplatte, welche nach Biot die sog. Lamellenpolarisation zeigt ..... Die Ausdehnung und Schönheit der Sternfigur läßt sich durch Aufreiben mit einer runden Feile noch vergrößern; nur muß man die Feile, entgegengesetzt den durch die Feilenhiebe bestimmten Schraubenlinien, unter mäßigem Drucke drehen und häufig mit einer scharfen Bürste reinigen«.

Mit den optischen Anomalien von gepreßtem Steinsalz steht vielleicht auch die blaue Farbe, die manche Steinsalzstücke zeigen, in Zusammenhang, welche schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, ohne daß diese bis jetzt zu einem klaren Ergebnis geführt hätten.

Wittjen und Precht[3], welche sich besonders eingehend mit dieser Frage befaßten, kommen zu dem Resultat, daß die Färbung nicht durch irgend einen eingemengten Farbstoff bedingt sein könne, sondern höchstens durch äußerst feine, mit Gas erfüllte Hohlräume, wobei aber die Menge des eingeschlossenen Gases nur sehr unbedeutend sein kann.

Ebenso merkwürdig ist eine von v. Lasaulx[4] (1879) bei Chlorsilber beobachtete Erscheinung. Farblose Würfel wurden durch Druck stark doppeltbrechend, zugleich treten intensiv himmelblaue Farbentöne auf mit auffallendem Dichroismus (violett—rosarot) (wohl analog Cholesterylazetat [siehe S. 42]). Blieben die Kriställchen eine Zeitlang ruhig liegen, so verlor sich der Dichroismus wieder, durch vorsichtiges Erwärmen konnte er aber von neuem hervorgerufen werden, und während des Erwärmens fand ein allmählicher Farbenwechsel statt[5].

Den durch Druck hervorgebrachten optischen Anomalien verwandt sind offenbar die natürlichen optischen Anomalien von Kristallen.

Solche wurden zuerst von Brewster (1815) bei Steinsalz, Flußspat, Diamant und Alaun gefunden. Später (1821) fügte er diesen Beispielen auch noch den Borazit bei.

Biot (1841) prüfte das optische Verhalten von Alaun, Steinsalz, Flußspat, Salmiak, Borazit und Apophyllit. Sehr eingehende Studien sind später namentlich von C. Klein gemacht worden[6].

Frankenheim fand wohl zuerst, daß eine Ursache solcher anomaler Doppelbrechung eine fremde Beimischung sein könne. Er sagt:

»Der Ammoniakalaun unterscheidet sich vom Kalialaun nur durch die Vertretung eines Mischungsgewichtes unter 71. Dennoch reicht schon eine kleine Beimengung von Ammoniakalaun zum Kalialaun hin, um optische Eigenschaften hervorzubringen, welche dem reinen Ammoniakalaun fehlen, nämlich die von Biot (1822) untersuchte lamelläre Polarisation«.

Klocke (1880) gelangte zu ganz gleichen Resultaten:

»Interessant ist der Fall, daß die verschiedenen Mischungen aus Kali- und Chromalaun alle Doppelbrechung zeigen, während die Komponenten beide isotrop sind. ....

»Kristalle, welche aus isomorphen Mischungen verschiedener Alaunarten bestanden, fand ich stets, in der beim Ammoniak-Tonerdealaun beschriebenen Art, stark doppeltbrechend, und zwar zeigte sich dies schon bei den kleinen Kristallen von 1—2 mm Durchmesser«.

Immerhin berechtigten diese vereinzelten Resultate noch nicht zu weitergehenden Schlüssen. Erst die sehr eingehenden, auf Veranlassung von Klocke ausgeführten Arbeiten von Brauns (1883) ergaben die strenge Gültigkeit des Gesetzes in so vielen Fällen, daß dasselbe wohl unbedenklich als Tatsache betrachtet werden darf.

»Die 1—6 mm großen Kristalle wurden durch Abkühlung einer angesäuerten, für Zimmertemperatur wenig übersättigten Lösung dargestellt. Über tausend Kristalle aus etwa hundert angesetzten Lösungen gelangten zur Prüfung.

[1] Reusch, Pogg. Ann. 132, 44, 1867.

[2] Reusch fand später, daß diese Vorsicht unnötig ist.

[3] Wittjen und Precht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1454, 1883.

[4] v. Lasaulx, 57. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1889, S. 171. Vgl. auch S. 174 Anm. 4.

[5] Vielleicht liegen hier optische Wirkungen vor wie bei den bekannten »Monochromen« von Christiansen (Wied. Ann. 23, 298, 1884). Carey Lea (Sill. Journ. 38, 349, 1887) beobachtete verschiedene rosenrot bis braun gefärbte Modifikationen des Chlorsilbers. Möglicherweise beruht auch die von v. Lasaulx beobachtete Erscheinung auf Bildung solcher Modifikationen.

[6] C. Klein, Berl. Ber. 44, 676, 1898.

»Kristalle von Ammoniak-Tonerdealaun, erhalten aus einer Lösung, der nur 1% der Menge des Ammoniakalauns Kalialaun zugesetzt war, waren noch isotrop. Bei 5% Zusatz zeigten sich schwache, nur mit Hilfe eines in den Polarisationsapparat eingeschalteten empfindlichen Gipsblättchens wahrnehmbare Spuren von Doppelbrechung. Bei 10% wurde die Doppelbrechung schon ohne Gipsblättchen erkennbar, und Kristalle aus Lösungen gleicher Gewichtsteile Ammoniak und Kalialaun waren am stärksten doppeltbrechend; sie zeigten zwischen den gekreuzten Nikols das Hellblaugrau bis Weiß der ersten Ordnung.

»Von jeder optisch aktiven Kristallisation wurde eine Probe analysiert und stets Kalium nachgewiesen«.

Gleiche Resultate ergaben Mischungen, hergestellt aus Kalialaun + Chromalaun, Chromalaun + Kali-Eisenalaun, Eisenalaun + Ammoniakalaun. Kristalle der reinen Substanzen ergaben in allen Fällen inaktive Kristalle.

»Eine Ausnahme schienen anfänglich die Kristalle des von einer renommierten chemischen Fabrik als »purissimum« bezogenen Kali-Eisenalauns zu machen, welche doppeltbrechend und bei zunehmender Größe von Sprüngen durchsetzt waren. Die chemische Analyse ergab aber, daß sie Tonerde und Ammon enthielten[1]«.

Auch bei Eis wurde anomale Doppelbrechung beobachtet. Klocke (1880) schreibt hierüber:

»Die aus regelmäßig gebautem Eise senkrecht zur optischen Achse geschliffenen Platten, welche in konvergentem, polarisiertem Lichte durch ihre ganze Ausdehnung das schönste einachsige Interferenzbild zeigten, wurden in parallelem Lichte niemals und in keiner Stellung einer Horizontaldrehung dunkel, wie es der Fall sein müßte, wenn keine Strukturstörungen vorhanden wären ..... Dieselben zeigten sich dabei weiß und hellblau unregelmäßig gefleckt, mit nur wenigen schwarzen Partien untermischt. Diese verschiedenen Farben verliefen durch zart verwaschene Übergänge ganz allmählich ineinander, sich darin aufs bestimmteste von einem Aggregat mit dessen scharfen Individuumsgrenzen unterscheidend. Beim Drehen der Platten zwischen den Nikols wandern im entgegengesetzten Sinne der Drehung unregelmäßig gebogene schwarze Banden durch das Gesichtsfeld«[2].

Eigentümliche Erscheinungen zeigen sich bei Salmiak. Wie ich selbst zuerst beobachtete, erweisen sich die Mischkristalle mit Eisenchlorid doppeltbrechend und dichroitisch[3]. Die Seiten der Würfel erscheinen durch Diagonalen in vier Sektoren geteilt, von welchen zwei gegenüberstehende stark rotgelb gefärbt sind, die anderen zwei blaß hellgelb, falls die Schwingungsrichtung einer Kante parallel ist.

Roozeboom machte weiterhin die Beobachtung, daß nach einiger Zeit die Anisotropie verschwindet. Dieselbe Beobachtung beschreibt Mohr[4]. Er bemerkt dazu:

»Die Doppelbrechung scheint desto stärker zu sein, je schneller die Kristalle abgesetzt sind«. Dieselbe verschwindet nicht immer nach einiger Zeit. Selbst mehr als ein halbes Jahr alte Kristalle zeigten sie noch unverändert.

gelb Kern | weiss Schale

gelb Kern | weiss Schale

Fig. 465.

»Einige Male konnte ich folgendes beobachten: Kristalle, bestehend aus einem stark gelben Kern mit fast farbloser Schale, zeigten eine Intensität der Doppelbrechung, wie sie Fig. 465 angibt. Nach einigen Tagen war diese aus dem gefärbten Teil fast verschwunden, die aus dem blassen Rande fast unverändert erhalten. Dieses deutet meiner Ansicht nach auf zweierlei Ursache der Doppelbrechung«.

Retgers[5] berichtet: »Schon nach einigen Stunden sind die Polarisationsfarben verblaßt, und nach einigen Tagen fast völlig jede Anisotropie verschwunden. Trübung, oft sehr starke, tritt hierbei immer auf. ....«

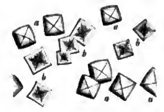


Fig. 466.

Schon Scheele (1768) erwähnt: »Die roten Kristalle verlieren nach und nach ihre Röte und werden gelblich, insonderheit wenn sie etwas in der Wärme liegen[6]«.

Nach meiner Ansicht steht die Erscheinung damit in Zusammenhang, daß, wie ich später gefunden habe, Salmiak in zwei Modifikationen auftritt, welche beide regulär und in Würfeln kristallisieren. Fig. 466 zeigt Mischkristalle von Salmiak und Kadmiumchlorid, von welchen die gewölbten Würfel *aa* die labile und die mit hervorspringenden Ecken versehenen *bb* die aus den ersteren durch Umwandlung hervorgegangenen stabilen Kristalle darstellen (vgl. S. 184).

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht folgende Mitteilung von Retgers:

»Schließlich will ich noch erwähnen, daß auch die Mischkristalle des Salmiaks mit den anderen von Lehmann

[1] Siehe auch Brauns, N. Jahrb. f. Min. 133, 1895.
[2] Klocke, N. Jahrb. f. Min. 1, 3, 1880.
[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8, 438, 1883.
[4] Mohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 193, 1898.
[5] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 529, 1892.
[6] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 583, 1893.

angeführten Chloriden $FeCl_2$, $NiCl_2$, und $CoCl_2$ usw. die Erscheinung des raschen Verlustes der Doppelbrechung und die hierbei auftretende starke Trübung immer zeigen .....

»Auch zeigt sich bei allen wiederum die auch bei dem Eisensalmiak auftretende merkwürdige Erscheinung, daß der Salmiak später um den früher stark doppeltbrechenden und nach einigen Tagen schon trübe gewordenen Kern farblos und isotrop weiter wächst. Die großen Würfel enthalten mithin immer durchschnittlich bedeutend weniger Metallchlorid als der Kern«.

Augenscheinlich beruhen nach all diesen Untersuchungen die optischen Anomalien bei Kristallen auf der Anisotropie der Moleküle und sind der Erzeugung von Doppelbrechung bei amorphen Körpern dem Wesen nach verwandt, so daß also auch letztere anisotrope Moleküle enthalten müssen, indes nicht lediglich solche gleicher Art, da sonst die Doppelbrechung bei Deformation wie bei erzwungener Homöotropie bei fließenden Kristallen eine weit beträchtlichere und dauernde sein müßte.

Die Ergebnisse sprechen also zugunsten der Auffassung, daß amorphe Körper Gemenge verschiedenartiger Moleküle (Modifikationen) sind.

Ist meine Auffassung zutreffend, so bilden nicht die plastisch deformierten Kristalle (S. 10), sondern die Mischkristalle den Übergang vom kristallisierten zum amorphen Zustand.

Es müßte also möglich sein, durch Mischung mehrerer Substanzen Kristalle zu erzielen, deren Schmelz- und Sättigungspunkt verwischt erscheint, so daß sie sich in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem der amorphen Körper nähern. Freilich kann man nicht erwarten, aus solchen Gemengen etwa amorphe Kugeln auskristallisieren zu sehen, da eben gerade der Mangel an Wachstumsfähigkeit charakteristisch ist für die amorphen Körper. Die Beeinträchtigung der Kristallstruktur wird sich vielmehr, wie bereits auf S. 121 u. ff. dargelegt wurde, zunächst in steigender Neigung zur Bildung von Sphärokristallen und Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit äußern müssen. Könnte man sich etwa die sphärolithische Erstarrung von Benzoin (Taf. XXXIX, Fig. 20) in der Art vorstellen, daß die Kristalle fremde Modifikationen aufnehmen[1], so erscheint verständlich, daß die Neigung zu sphärolithischer Kristallisation wächst, wenn Kolophonium zugemischt und die stark erhitzte Lösung rasch gekühlt wird, weil hierdurch das Mengenverhältnis der gemischten Modifikationen in der Weise beeinflußt wird, daß die Kristalle noch unreiner werden müssen, als bei langsamer Kühlung der Schmelze. Je eingreifender aber die Störung der Struktur ausfällt, umso geringer wird die Neigung der Kristalle zu wachsen, umso größer die Neigung der Lösung zur Überkühlung, umso geringer die Zahl der bei bestimmter Temperatur sich bildenden Kristallisationskerne. Schließlich hören die Kristalle überhaupt auf zu wachsen, es bilden sich auch keine Kristallisationskerne mehr, die Schmelze erstarrt amorph. Daß sie aber anisotrope Kristallmoleküle enthält, zeigt sich in dem Auftreten der Doppelbrechung bei rascher Kühlung, mechanischem Druck oder Einwirkung magnetischer oder elektrischer Kräfte.

VI. Verdampfen.

Der gewöhnlichen Anschauung zufolge geht ein Dampf bei Abkühlung oder Drucksteigerung in den flüssigen Zustand über. Die besprochenen Substanzen mit flüssig kristallinischen Modifikationen haben nun aber zwei flüssige Modifikationen von verschiedener Dampftension. Ihr Dampf kann sich zur einen oder andern Flüssigkeit verdichten. Hier ergeben sich somit dieselben Schwierigkeiten, wie bei der Schmelzung und Erstarrung. Es gibt Substanzen, die nicht nur einen, sondern zwei Siedepunkte bezw. Taupunkte besitzen, deren Lage sich mit dem Druck derart ändert, daß sie bei der Klärungstemperatur zusammenfallen, während bei höheren Temperaturen die Dampftension der kristallinisch flüssigen, bei niedrigeren die der isotrop flüssigen größer, der Siedepunkt somit entsprechend niedriger ist. Würde sich der Dampf teilweise in isotropen, teilweise kristallinischen Tröpfchen kondensieren, so würden je nach der Höhe der Temperatur die isotropen die kristallinischen oder umgekehrt, einen Hof um sich bildend, aufzehren, ebenso wie sonst Tröpfchen von Kriställchen (nicht umgekehrt) aufgezehrt werden[2].

Es läßt sich auch annehmen, daß bei Erniedrigung der Temperatur unter den Erstarrungspunkt beide Tröpfchenarten in überkühlten Zustand kommen, doch wird sich hier nach den bisherigen Erfahrungen insofern ein wesentlicher Unterschied zeigen, als nur die isotropen in den festen amorphen Zustand übergehen können, während die

[1] Wie aus der Photographie zu ersehen, treten nebeneinander zweierlei Sphärokristalle auf, es sind also mindestens zwei kristallisierbare Modifikationen in der Schmelze vorhanden. Man kann annehmen, daß jede bis zu gewissem Maße die andere aufzunehmen imstande ist, und hierdurch die Bildung zweier verschiedener Arten von Sphärokristallen bedingt ist.

[2] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 318 u. 377, 1888; Zeitschr. f. phys. Chem. 9. 6, 1892.

kristallinisch flüssigen nur ein geringes Maß von Überkühlung ertragen können, da sie nicht die Fähigkeit haben, die feste Modifikation in erheblichem Maße aufzulösen. Wäre dies möglich, so müßte mit sinkender Temperatur ihre Doppelbrechung immer mehr abnehmen und schließlich verschwinden, bis sie ebenfalls in den glasigen Zustand übergegangen wären.

Daß amorphe Körperchen nicht direkt aus dem Gaszustand entstehen können, wurde bereits auf S. 219 besprochen. Es wird auch seit alter Zeit als selbstverständlich angenommen, daß Sublimationsprodukte stets kristallinisch sind[1].

Nach der Quinckeschen Annahme, welcher zufolge sowohl Gläser wie Kristalle Schaummassen sind (vergl. S. 119 u. 215), bleibt der Unterschied der beiden Modifikationen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Sublimation unerklärlich, wie überhaupt die Kristallbildung aus Gasen, da sie die Existenz von zwei Flüssigkeiten voraussetzt, die aber hier sicher nicht auftreten.

Was die übliche Theorie der Verdampfung und Kondensation anbelangt, so gilt dafür ähnliches wie bezüglich der Schmelzung und Erstarrung.

Ganz ebenso, wie man das Schmelzen eines Körpers seit den ältesten Zeiten lediglich als eine Änderung des Aggregatzustandes, d. h. der Aggregation der Moleküle, nicht ihrer Konstitution, ansah, geschah dies auch bezüglich der Verdampfung, obwohl schon bald nach Entdeckung der Dissoziation (1857) mehrfach die auffällige Analogie zwischen Dampftension und Dissoziationstension bemerkt worden war. Die Lehre von den drei Aggregatzuständen, in welchen jeder Körper auftreten soll, oder der Kontinuität des Stoffes bei den Aggregatzustandsänderungen, wie man sich später ausdrückte, gehörte gewissermaßen zu den Axiomen der Physik, an welchen nicht gerüttelt werden durfte. Die Annahme erschien auch einfacher, als die der stofflichen Verschiedenheit der drei Modifikationen, und somit einem häufig zur Richtschnur benutztem Prinzip gemäß als die wahre[2].

Beispielsweise finden sich in einem vortrefflichen Lehrbuche der Physik[3], welches sich durch große Reichhaltigkeit auszeichnet, in der Einleitung folgende Erläuterung der Aufgabe der Physik:

»Die Aufgabe der Physik ist die Erforschung der Zustandsänderungen. Dieselben sind nicht mit einer Änderung des Stoffes verbunden; die Erforschung der Stoffänderungen ist die Aufgabe der Chemie.

Wenn der Schwefel bei einer gewissen Hitze schmilzt, so hat er nur eine Zustandsänderung erfahren; denn er ist bloß aus dem festen Zustand in den flüssigen übergegangen; der flüssige Schwefel enthält aber durchaus denselben Stoff wie der feste. Wenn dagegen der Schwefel bei einer gewissen Hitze und Luftzutritt verbrennt, so ist dies eine Stoffänderung; denn das Produkt der Verbrennung enthält nicht allein Schwefel, sondern auch Sauerstoff. — Wenn wir Wasser auf einen gewissen Grad erhitzen und auf demselben erhalten, so verwandelt es sich in Dampf. Darin liegt eine bloße Zustandsänderung, eine Verwandlung flüssigen Wassers in luftförmiges Wasser; denn der Wasserdampf hat dieselben Bestandteile, dieselben Verwandtschaften, dieselben chemischen Einwirkungen wie das Wasser. Wird dagegen Phosphor längere Zeit auf einer gewissen Temperatur erhalten, so entsteht der rote oder amorphe Phosphor, der zwar denselben Stoff enthält, wie der gewöhnliche Phosphor, aber andere Verwandtschaften, andere chemische Wirkungen hat als dieser und daher als eine chemische oder Stoffänderung desselben angesehen wird.«

Man ersieht hieraus deutlich, welche Wichtigkeit der Theorie der Kontinuität der Aggregatzustände bisher beigelegt wurde.

Bereits oben (S. 188) wurde der Auffassung Frankenheims gedacht, welcher zufolge sogar jede polymorphe Modifikation eines Stoffes in den drei Aggregatzuständen auftreten sollte.

Wie tief eingewurzelt auch heute noch das Vorurteil ist, jeder Körper müsse drei Aggregatzustände haben, zeigt folgende Äußerung von R. Wegscheider[4]:

Die Einführung des Polymorphiebegriffs ist als zweckmäßig zu bezeichnen, »obwohl die Grenzen zwischen Isomerie und Polymorphie nicht scharf sind. Die Zweckmäßigkeit beruht darauf, daß durch die Zusammenfassung

---

[1] Ein Zweifel wäre möglich bei Metallen, die man früher gewöhnlich für amorph gehalten hat. Die Versuche über Sublimation im Vakuum von Kahlbaum (Zeitschr. f. phys.-chem. Unterricht 14, 178, 1901) zeigen indes, daß auch Metalle kristallisieren. Die glasartige arsenige Säure, welche sich durch Sublimation bildet, ist regulär kristallisiert. Über Sublimation von Natrium siehe Wood, Phil. Mag. 1901.

Nach H. Rose (Pogg. Ann. 35, 481, 1835 und 52, 443, 585, 1841) sollte das Leuchten beim Auskristallisieren gelöster glasiger arseniger Säure auf Übergang der »amorphen« in die »kristallisiert« Modifikation beruhen. Bandrowski (Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 323 1894; 17, 234. 1895) führte indes den Nachweis, daß das Leuchten nur in sauren Lösungen auftritt und auf einem chemischen Prozeß beruht.

[2] Hierdurch dürfte sich namentlich erklären, daß selbst solche Forscher, welche, wie Ostwald, keine besonderen Freunde der kinetischen Gastheorie sind, an dem Satz der Kontinuität der Aggregatzustände festhalten, obschon dieser eigentlich nur eine besondere Form der Atomhypothese ist.

[3] Paul Reis, Lehrbuch der Physik. Leipzig, Quandt und Händel, 1885.

[4] R. Wegscheider, Wien. Ber. 110, 914, 1901.

von Körpern in verschiedenen Formarten zu einem Stoffe die Einteilung der Körper und die Beschreibung ihrer Eigenschaften, insbesondere auch der chemischen, sehr vereinfacht wird[1], und daß durch den Polymorphiebegriff die Annahme einer großen Anzahl rein hypothetischer Flüssigkeiten und Dämpfe erspart wird[2], wenn die ersterwähnte Zusammenfassung durchgeführt wird[3]. Diesen Gesichtspunkten trägt der radikale Standpunkt nicht Rechnung, den Lehmann formuliert hat, indem er sagt:

1) Kein Körper besitzt mehr als eine Kristallform, 2) Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand; die sog. drei Aggregatzustände eines Körpers sind tatsächlich drei (chemisch) verschiedene Körper.«

Clausius[4], neben Krönig der Begründer kinetischen Gastheorie, äußert sich:

»Betrachten wir zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, daß in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, daß ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, daß es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt«.

»Denken wir uns diesen Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molekülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Moleküle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas und stoßen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molekül gegen sie stößt, dasselbe im allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Moleküle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viele Moleküle in dem obern Raume verbreitet sind, daß durchschnittlich während einer Zeiteinheit ebenso viele Moleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stoßen und von dieser festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind und sich daher kompensieren«.

»Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Moleküle von der übrigen Masse statt, was offenbar die Überwindung entgegenwirkender Kräfte nötig macht, somit Wärmeverlust bedingt.«

Hieraus erklärt sich das Verschwinden der sogenannten latenten Verdampfungswärme.

Bezüglich der Kondensation bemerkt Kober: »Der Übergang des Wasserdampfes der Luft in tropfbar flüssiges Wasser läßt sich a priori wohl nur so denken, daß einzelne Wassermoleküle einander näher kommen, als der Gaszustand erlaubt und daher ein tropfbares Aggregat, den Anfang eines Tropfens bilden. Der frei gewordene Raum wird durch andere Moleküle erfüllt, unter denen die dem Aggregate am nächsten gekommenen gleichfalls von demselben angezogen werden und so dasselbe vergrößern und wegen der Gleichmäßigkeit der Anziehung eine Kugel bilden. Je mehr Moleküle vorhanden sind, d. h. je wärmer die gesättigte Luft ist, desto größer müßten die Dunstkörperchen werden.«

Von ganz besonderer Bedeutung für die Auffassung des Verdampfungsprozesses wurden die Arbeiten von Andrews[5] und van der Waals[6].

»Die Bezeichnung »Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes« sagt letzterer, dürfte wohl die geeignetste sein, weil den Betrachtungen der Gedanke hauptsächlich zugrunde liegt, daß man von dem einen Aggregatzustand in ganz kontinuierlicher Weise zu dem anderen gelangen kann; geometrisch gesprochen heißt das, beide Stücke der Isotherme gehören einer Kurve an, auch dann, wenn diese Stücke durch einen Teil verbunden werden, der nicht verwirklicht werden kann. Streng genommen habe ich noch mehr beweisen wollen, nämlich die Identität beider Aggregatzustände.

Findet nämlich die schon zum Teil begründete Vermutung, daß auch im flüssigen Zustand die Moleküle nicht zusammenfallen, um größere Atomkomplexe zu bilden, ihre volle Bestätigung, so gibt es zwischen den beiden Zuständen nur noch den Unterschied der größeren oder kleineren Dichte; mithin nur einen quantitativen Unterschied«.

---

[1] Dazu ist wohl die Annahme der Polymorphie ganz unnötig. Selbst bei Isomeren hilft man sich in einfacher Weise durch Vorsilben, wie o-, p-, m- usw., die noch kürzer sind als z. B. die Bezeichnung rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel usw.

[2] Aber nur, wenn man, wie Frankenheim, von dem Axiom ausgeht, jeder Stoff, also z. B. rhombischer sowohl wie monokliner Schwefel, müsse seinen besonderen Flüssigkeits- und Gaszustand haben.

[3] Daß, wie Wegscheider (S. 192) annimmt, der stetige Übergang flüssig-gasförmig bei der kritischen Temperatur als Grund zu betrachten ist, die Moleküle in beiden Zuständen als identisch zu betrachten, ist natürlich nicht zutreffend, da dann z. B. auch Salmiakdampf identisch sein müßte mit einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniak, da er stetig in ein solches übergehen kann.

[4] Clausius, Pogg. Ann. 105. 239, 1858.

[5] Andrews, Phil. Trans. Lond. 159. 1869; 166, 1876 und Ostwalds Klassiker Nr. 132, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1902.

[6] van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1881.

Daß bis in die neueste Zeit diese Auffassung der stofflichen Identität einer Flüssigkeit mit dem daraus entstandenen Dampf die herrschende geblieben ist, ist auch ersichtlich aus den Äußerungen **Boltzmanns**[1]:

»Jedenfalls wird man zugeben, daß, wenn die Bewegung der Moleküle über eine gewisse Grenze gewachsen ist, einzelne Moleküle von der Oberfläche des Körpers ganz abgerissen werden und frei in den Raum hinausfliegen müssen; der Körper verdunstet. Befindet er sich in einem geschlossenen Gefäße, so füllt sich dasselbe mit frei fliegenden Molekülen, und diese dringen hier und da wieder in den Körper ein; sobald die Anzahl der wieder eindringenden im Durchschnitte gleich der Anzahl der sich abreißenden ist, sagt man, daß der Raum des Gefäßes mit dem Dampfe des betreffenden Körpers gesättigt ist«.

Die Versuche, auf Grund dieser Molekularhypothese zu einer dem tatsächlichen Verhalten der Dämpfe genau entsprechenden Zustandsgleichung zu gelangen[2], haben indes keineswegs zu einem durchaus befriedigenden Ergebnis geführt[3].

Reinganum[4] kommt durch Versuche, die Zustandsgleichung zu verbessern, sogar zu dem Ergebnis, daß elektrische Attraktionskräfte zwischen den Molekülen anzunehmen seien.

Ganz besonders hat fernerhin in neuerer Zeit die sog. **Gibbs**sche Phasenregel[5] das Axiom von den drei Aggregatzuständen jedes Körpers gefördert.

Die Regel sagt aus, daß die maximale Anzahl der koexistierenden Phasen, d. h. der Körper, welche sich beim Mischen mehrerer Stoffe (Komponenten) bilden, um zwei größer ist als die Anzahl der Komponenten. Ist nur eine Komponente gegeben, z. B. der Stoff H_2O, so können drei Phasen (beim Gefrierpunkt) nebeneinander existieren nämlich: Eis, Wasser und Dampf, es ist also tatsächlich die Zahl der Phasen (3) gleich der Zahl der Komponenten (1) + 2.

Meines Erachtens sind dies indes nur neue Worte für die alte Hypothese von den drei Aggregatzuständen.

Sind Eis, Wasser und Dampf molekular, d. h. stofflich verschieden, so hätte man drei Komponenten, die Zahl der Phasen sollte also fünf betragen. Nun stimmt die Regel nicht mehr. Wird also die Regel als Axiom angenommen, so ist damit bewiesen, daß Eis, Wasser und Dampf molekular identisch sind, mit anderen Worten, die Phasenregel beruht auf dieser Annahme.

Allerdings hat man sich bereits genötigt gesehen, zuzugeben, daß die Anzahl der Komponenten nicht gleich der der vorhandenen Molekülgattungen sei. Bringt man z. B. Salmiak in ein evakuiertes geschlossenes Gefäß und erwärmt, so daß derselbe teilweise verdampft, so hat man mindestens drei Arten Moleküle, nämlich NH_4Cl, HCl und NH_3. Die Anzahl der Phasen sollte also im Maximum fünf betragen; tatsächlich erhält man indes nur zwei, nämlich festen Salmiak und dissozierten Salmiakdampf. Bringt man überschüssigen Zucker in Wasser, so hätte man zwei Komponenten, somit vier Phasen. nämlich Zuckerkristalle, Eiskristalle, Zuckerwasser und Wasserdampf, welche nebeneinander bestehen können. Ersetzt man nun aber den Kristallzucker durch amorphen Zucker, so wird man nie mehr als drei nebeneinander im Gleichgewicht bleibende Phasen erhalten, weil, wie oben gezeigt, der Lösungsprozeß des amorphen Zuckers ein irreversibler ist, und solcher Zucker sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen läßt. Befinden sich in einer Alaunlösung ein Kristall von gewöhnlichem Alaun und getrennt davon ein Kristall von Chromalaun, so hat man drei Komponenten, somit im Maximum fünf Phasen, nämlich außer den beiden Kristallen eine Lösung des Gemisches beider Alaunarten, Eis und Wasserdampf. Bringt man aber die beiden Kristalle einander so nahe, daß sie sich in einem Punkte berühren, so ist das Gleichgewicht sofort gestört, sie lösen sich allmählich auf, während sich um den Berührungspunkt ein Mischkristall bildet. Mußte im vorigen Fall die Zahl der Komponenten gleich drei gewählt werden, so könnte sie jetzt nach der Phasenregel nur noch zwei betragen. Die Phasenregel müßte also durch den Zusatz ergänzt werden, daß sich die Zahl der Komponenten um eins vermindert, wenn zwei mischbare Kristalle an einem Punkte in Berührung gebracht werden. Mir scheint es richtiger, zu sagen, daß die Phasenregel in der obigen Form nicht zutrifft, weil das Axiom von den drei Aggregatzuständen nicht mit den Tatsachen übereinstimmt.

Andere Schwierigkeiten ergeben sich bei den kolloidalen Lösungen.

Wie schon oben erwähnt, hat **Bredig** gezeigt, daß durch Zerstäuben von metallischem Gold in Wasser scheinbar völlig homogene Lösungen erhalten werden können, welche sich, abgesehen davon, daß sich das Gold nicht in

---

[1] **Boltzmann**, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1896, S. 8 u. 47.

[2] **Amagat**, Congrès international de Physique réuni à Paris 1900; **Kamerlingh Onnes**, Communic. from the phys. Labor. Univ. Leiden, Ser. II, T. 4, 874—888, 1901; **O. Tumlirz**, Wien. Sitzber. 111, 524, 1902.

[3] Hierher gehört ferner **Willard Gibbs**, Elementary Prinziples in Statistical Mechanics, New-York 1902.

[4] **Reinganum**, Beibl. 25, 802, 1901.

[5] Siehe **Roozeboom**, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, Braunschweig 1901.

Kristallen ausscheiden kann[1], ganz ebenso verhalten wie andere Lösungen, z. B. Lösungen von Anilinfarbstoffen. Man mußte sie also im Sinne der Phasenregel als eine Phase betrachten, während sie doch unzweifelhaft ein Gemisch von zwei Phasen von flüssigem Wasser und festen Goldpartikelchen sind. Die Zahl der Komponenten ist zwei, somit müßte die Maximalzahl der Phasen = vier sein. Dies stimmt aber keineswegs, wenn man diese Lösungen nur als eine Phase betrachtet. Betrachtet man sie aber als zweiphasig, so entsteht die Frage, wo ist die Grenze gegen die wahren Lösungen? Augenscheinlich müßte sie da sein, wo der gelöste Stoff auszukristallisieren vermag; bei den meisten der in Betracht kommenden Lösungen, z. B. von Anilinfarbstoffen, harzartigen Korpern usw., stößt aber die Kristallisation auf große Schwierigkeiten. Es bilden sich übersättigte Lösungen und schließlich amorphe, harzartige Massen, die sich mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischen, ebenso wie amorpher Zucker.

Noch schwieriger wird die Sache dadurch, daß, wie gezeigt, solche kolloidale Lösungen, z. B. flüssige Tusche, d. h. eine Suspension von sehr feinen Kohlepartikelchen in einer wässerigen Flüssigkeit, auch dazu dienen können, Kristalle künstlich zu färben, also Mischkristalle herzustellen, die sich ganz ähnlich verhalten wie andere Mischkristalle, somit auch wie diese als eine Phase aufzufassen sind, obgleich sie z. B. in dem angeführten Fall im Sinne der Definition zweiphasige Stoffe sind, d. h. Kristalle mit eingelagerten festen Kohlepartikelchen[2].

Van 't Hoff[3] macht darauf aufmerksam, daß bei der Umwandlung inaktiver (razemischer) Stoffe in ihre optisch aktiven Komponenten sich Systeme von als $n + 2$ Phasen bilden können, was nach Nernst in der Weise zu erklären wäre, daß die Gibbssche Phasenregel nicht zwischen Stoffen zu unterscheiden vermag, die keine energetische Verschiedenheit besitzen, wie die optischen Antipoden, deren Umwandlung ineinander keine Arbeit kostet oder gewinnen läßt, die aber unzweifelhaft nach der eigentlichen Gibbsschen Definition als zwei verschiedene Phasen betrachtet werden müssen. Van 't Hoff kommt hierdurch zu dem Schluß, daß die Phasenlehre vorwiegend formalen Wert besitze, die eine molekular-theoretische Behandlung der chemischen Gleichgewichtsprobleme niemals ersetzen oder überflüssig machen kann. Jedenfalls also läßt sich dieselbe durchaus nicht dazu verwerten, die molekulare Identität der drei Aggregatzustände eines Körpers zu beweisen, und sie erscheint von Nachteil, insofern als sie scheinbar diesem alten Axiom eine neue Stütze bietet.

Weinstein[4] sagt:

»Eine Mischung aus Wasser und Alkohol ist für alle physikalischen Veränderungen, die nicht Verdampfung betreffen, eine Phase. Tritt Verdampfung ein, so verdampft erfahrungsgemäß mehr Alkohol als Wasser. Der Verdampfung gegenüber verhalten sich also die beiden Bestandteile der Mischung nicht gleich, und wir haben mit Bezug auf diese nicht mehr eine Phase, sondern eigentlich zwei Phasen. Kennt man aber das Gesetz, welches die Verdampfung der beiden Bestandteile im Verhältnis zueinander regelt, so spielen diese beiden Phasen auch bei der Verdampfung die Rolle nur einer Phase, indessen doch nur formal, falls nicht die Gesetze ebenfalls bekannt sind, nach denen sich auch die Eigenschaften der Mischung bei fortschreitender Verdampfung ändern.«

Van 't Hoff[5] trennt die Aggregatzustandsänderungen als physikalische Gleichgewichte von den chemischen. Ostwald[6], obschon ebenfalls von der Hypothese der molekularen Identität der drei Aggregatzustände ausgehend, rechnet dieselben zu den chemischen Gleichgewichten, wenn er auch nebenbei den Ausdruck der physikalischen Gleichgewichte gebraucht und allgemein den Ausdruck »hylotrope« Gleichgewichte.

Wie gezeigt, ist die Auffassung der Identität der Moleküle im Gas- und Flüssigkeitzustande, welche überhaupt zur Bezeichnung dieser auf den ersten Blick durchaus verschieden erscheinenden Körper als verschiedener Aggregatzustände eines und desselben Stoffes Anlaß gegeben hat, die älteste Annahme und verdankt die bevorzugte Stellung, die sie zu allen Zeiten eingenommen hat, in erster Linie dem Bedürfnis, die Naturerscheinungen auf möglichst einfache Weise zu beschreiben[7].

Legen wir die Molekulartheorie indes nicht zugrunde, so ist umgekehrt die erste Auffassung die einfachere, ja die einzig mögliche, wenn wir eine klare, nicht nur einzelnes, sondern alles umfassende Beschreibung der Erscheinungen geben wollen. Es verhält sich hiermit, wie mit manchen mathematischen Untersuchungen. Unter Annahme bestimmter Hypothesen kann man wohl diese und jene Größe für identisch erklären, und die Rechnung

[1] Weil es schon in Form kleinster Kriställchen ausgeschieden ist, die sich sogar amalgieren lassen (Boltzmann-Festschrift 1904. S. 839).

[2] Daß solche Schwierigkeiten auf diesem Gebiet hervortreten können, auch wenn man statt des unzweckmäßigen Ausdrucks »Phase« (ungeeignet, weil die Kontinuitätshypothese einschließend) den früher allgemein gebräuchlichen hypothesenfreien Ausdruck »Körper« beibehält, ist bereits in der Einleitung zu meiner Molekularphysik Bd. I, S. 1 und 2 ausführlich dargelegt.

[3] Van 't Hoff, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 946, 1902.

[4] Weinstein, Thermodynamik, Braunschweig 1903.

[5] Van 't Hoff, Etudes de Dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 148.

[6] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2 (2), 296, 1896.

[7] S. auch M. Planck, Ann. d. Phys. 10, 436, 1903.

wird dadurch einfacher. Legt man solche Hypothesen aber nicht zugrunde, so ist das richtige Verfahren dies, die betreffenden Größen zunächst als verschieden zu betrachten und durch verschiedene Buchstaben zu bezeichnen. Sind sie tatsächlich identisch, so wird sich dies im Laufe der späteren Untersuchung von selbst ergeben, die Richtigkeit der Rechnung kann durch die Wahl verschiedener Buchstaben nicht beeinflußt werden. In diesem Sinne betrachte ich es auch vorteilhafter, Gas und Flüssigkeit jetzt, wo die Annahme der Identität eine unwahrscheinliche und unbeweisbare Hypothese ist, als verschieden, d. h. als zwei physikalisch isomere Modifikationen des betreffenden Stoffes aufzufassen und alle Erscheinungen so zu beschreiben, als wäre dies wirklich der Fall. Hierdurch können falls wirkliche Identität vorhanden wäre, nur Weitläufigkeiten, aber keine Irrtümer entstehen.

Sind nun aber Dampf und Flüssigkeit verschiedene Körper ebenso wie Flüssigkeit und fester Körper, so tritt weiter die Frage an uns heran: findet, analog wie beim »Schmelzen« und bei der Dissoziation der Flüssigkeiten angenommen wurde, zunächst eine Lösung der Flüssigkeit im Gase statt und momentan hierauf eine spontane Umwandlung der Lösung und ebenso bei der Kondensation zunächst Ausscheidung der gelösten flüssigen Modifikation und hierauf momentane Ergänzung, d. h. Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichts, oder sind alle diese Prozesse als durchaus einfache Erscheinungen aufzufassen?

Der großen Analogie mit den Dissoziationserscheinungen halber erscheint die erstere Annahme als die wahrscheinlichere, wie ich dies schon vor langer Zeit ausgesprochen habe[1].

Immerhin würde für die andere der Umstand sprechen, daß sowohl bei der Verdampfung wie bei der Kondensation keine von der Geschwindigkeit der Wärmeentziehung unabhängige Geschwindigkeit des Vorgangs nachweisbar ist. Während z. B. erstarrendes Glyzerin nur äußerst langsam erstarrt, mögen wir die Wärme rasch oder langsam entziehen, so findet die Kondensation von Wasserdampf, soweit wir dies wissen, genau in gleichem Verhältnis rascher statt, je rascher wir die Wärme entziehen, und die Verdampfung wird um so lebhafter, je reichlicher wir Wärme zuführen.

Wenn also die genannten Vorgänge in obigem Sinne als komplizierte Erscheinungen aufgefaßt werden sollen, so muß angenommen werden, daß die Umwandlungszeit eine unmeßbar kurze ist, und daß die Herstellung des Gleichgewichts der Störung in unmeßbar kurzer Zeit erfolgt.

Geben wir dies zu, so muß weiter angenommen werden, daß die Flüssigkeit im allgemeinen nicht die reine flüssige Modifikation des betreffenden Körpers darstellt, auch nicht allein, wie früher angenommen wurde, eine Lösung der festen in der flüssigen Modifikation, sondern sowohl eine Lösung der festen, wie auch insbesondere der gasförmigen. Der Gehalt einer Flüssigkeit an dampfförmiger Modifikation wäre dann um so größer, je höher die Temperatur steigt.

Der Gang der spezifischen Wärme des Wassers, wie er von Velten (1884) und Dieterici (1888) beobachtet wurde, stimmt mit dieser Annahme überein, indem dieselbe mit steigender Temperatur nicht gleichförmig, sondern immer rascher zunimmt, was kaum anders zu deuten ist, als in der Art, daß zu der eigentlichen spezifischen Wärme noch eine andere (latente) Wärme, die Dissoziationswärme, hinzutrete. (O. Lehmann 1877 und 1885.)

Sobald nun bei bestimmtem Druck der Gasgehalt ein bestimmtes Maß überschreitet, stellt die Flüssigkeit eine übersättigte Dampflösung dar, und die Abscheidung von Dampf wird durch dieselben Umstände veranlaßt werden können, wie die von Gas bei einer anderen übersättigten Gaslösung.

Obschon sich diese Ausführungen ganz dem anschließen, was über polymorphe Modifikationen und den Schmelzprozeß schon in meiner ersten Arbeit gesagt wurde, sind sie dennoch anscheinend mißverstanden und in das Gegenteil umgekehrt worden.

So sagt Bütschli[2]:

»Nach Lehmanns Anschauungen wären bei Schwefel wie bei jedem sich ähnlich verhaltenden Korper folgende

---

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 121, 1877 und Molekularphysik 1, 139; van der Waals, l. c., Vorrede 1881, erwähnt nur flüchtig, daß die Ansichten der Physiker in dieser Hinsicht auseinander gehen ohne Zitat, von wem obige Ansicht herrührt.

Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 368, 1889, bemerkt zu der in Bd. II meiner Molekularphysik gegebenen Darstellung:

»Bei der außerordentlichen Mannigfaltigkeit des Inhalts ist es nicht möglich, auf Einzelheiten einzugehen, obwohl über manches, insbesondere über des Verfassers Ansichten von einer »Löslichkeit von Flüssigkeiten im Dampf« eine Auseinandersetzung wünschenswert wäre....

Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. 12. 51, 1898, schreibt:

»Als Lösungen sind homogene Mischungen von zwei oder mehr Stoffen in kontinuierlich wechselnden Verhältnissen anzusehen, bei denen die Eigenschaften jedes Bestandteils durch die Gegenwart und Menge der anderen Bestandteile beeinflußt werden. Mischungen von Gasen, die unter mäßigen Drucken stehen, sind demnach nicht als Lösungen anzusehen, weil die Eigenschaften jedes Bestandteils des Gasgemisches, z. B. ihre Löslichkeit, durch die Gegenwart anderer Bestandteile nicht beeinflußt werden.« ...

Dem gegenüber erklärt aber Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 180, 1899, daß Gasgemische als wahre Lösungen zu betrachten sind, weil es stetige Übergänge zu anderen Lösungen gibt, und weil die Entmischung der Gase ebenfalls eine Arbeitsleistung erfordert.

[2] Bütschli, Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels, Leipzig 1900, S. 46.

vier »physikalisch-isomere« Modifikationen zu unterscheiden: 1. Die feste Modifikation. 2. Die flüssige, d. h. geschmolzene. 3. Der Dampfzustand der festen(!) und 4. Der Dampfzustand der flüssigen(!). Nach diesen Anschauungen, die sich wesentlich auf die Ansicht stützen, daß Kristallbildung nur dann stattfinden könne, wenn die betreffende kristalline Modifikation im gelösten Zustande vorliege, würde sich daher die Erklärung dadurch komplizieren, daß in der die wachsenden Kriställchen umgebenden Atmosphäre andauernd flüssige Modifikation in feste übergehe, da sonst das fortdauernde Wachstum der Kristalle sich nicht erklären liesse, und diese Umbildung der flüssigen in die feste Modifikation müsste ferner in dem Maße geschehen, daß stets Übersättigung des Dampfes in bezug auf die feste Modifikation stattfinde, da sonst ein Wachstum der Kristalle nicht möglich wäre. Mit diesen Anschauungen scheint mir jedoch nicht recht zu stimmen, daß wir bei der Sublimation des Schwefels bei 58° mehrfach auch einen vorwiegenden Tröpfchenbeschlag erhielten (die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur lasse ich hier als unsicher außer Betracht). Daß daneben auch stets Kristalle sich fanden, ja mehrmals fast ausschließlich solche, scheint mir in dieser Hinsicht nicht ausschlaggebend, da diese Sublimationen stets lange Zeit, 24—48 Stunden, fortgesetzt werden mussten, und daher die Möglichkeit zu spontaner Erstarrung gegeben war, im Gegensatz zu den kurzen Sublimationen bei höherer Temperatur. Jedenfalls wäre zu erwarten, daß die Sublimation bei 58° nur Kristalle ergeben würde, da doch in diesem Falle vorwiegend nur Dampf der festen Modifikation vorliegen konnte. Lehmann bemerkt zwar in dem Abschnitt über Sublimation (II, S. 39), daß man, um kristallinische Kondensation zu erhalten, den Objektträger, an dem sublimiert werden soll, zuerst so weit erwärmen muß, »daß ein vorläufig darauf gebildeter Anflug wieder verschwindet[1].« Möglich daher, daß auch bei unseren Versuchen mit Schwefel eine gewisse Erwärmung des Deckglases die Kristallbildung gefördert hätte.

Ich vermag jedoch diese Wirkung der Erwärmung nicht recht zu verstehen, denn daß sie etwa die Umbildung des Dampfes der festen Modifikation in den der flüssigen verhindere, scheint doch nicht wohl möglich. Für die Erklärung unseres Falles scheint mir nicht nötig, die komplizierten Annahmen zu machen.«

Der wesentliche Unterschied zwischen Verdampfung und Gasausscheidung besteht nach obigem darin, daß diese allmählich schwächer wird, indem der Gehalt der Flüssigkeit an Gas sich allmählich erschöpft, während die Dampfbildung ungestört gleichmäßig weiterschreitet, falls nur Temperatur und Druck konstant gehalten werden, da ja das Mischungsverhältnis von gasförmiger und flüssiger Modifikation stets der herrschenden Temperatur entsprechend sich wieder ergänzt, sobald es durch Entweichen einer Dampfblase gestört wurde. Findet die Verdampfung in einem geschlossenen Gefäße statt, so schreitet sie so lange weiter, bis die Dampftension dem Mischungsverhältnis von Dampf und Flüssigkeit entspricht, ebenso wie in einer Gaslösung unter gleichen Umständen ebenfalls die Gasausscheidung nur so lange andauert, bis der Druck des Gases derjenige geworden ist, bei welchem sich eine Gaslösung von der gegebenen Zusammensetzung herstellen würde. Der Dissoziationstension entspricht im Falle der Verdampfung die sogenannte Dampftension, die Spannung des mit Flüssigkeit in Kontakt stehenden Dampfes.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung in einem fremden Gase ist von ähnlichen Umständen abhängig, wie die Auflösung eines Kristalls in einer Flüssigkeit. Ebenso wie hier das Konzentrationsgefälle, ist bei der Verdampfung, ausgiebige Wärmezufuhr vorausgesetzt, das Gefälle des Partialdruckes des Dampfes in erster Linie maßgebend.

Da bei dem kritischen Punkte eine Flüssigkeit kontinuierlich in den Gaszustand übergehen kann, so entsteht, genau wie bei der allmählichen Erweichung und Verflüssigung eines amorphen festen Körpers, die Frage, welches ist der eigentliche Übergangspunkt? Die Beantwortung wird davon abhängen, welche Definition des Gaszustandes man zugrunde legt.

Oben (S. 98) wurde bereits erwähnt, daß jede Flüssigkeit Kohäsion besitzt, d. h. imstande ist, einen negativen Druck auszuhalten[2]. Kommt die Fähigkeit, negativen Druck auszuhalten, auch den Gasen zu?

Dieser Druck ergibt sich nach der Molekulartheorie (Kapillaritätstheorie von Laplace) als Resultante der anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen, welche einen von der Oberfläche nach innen gerichteten Druck (Binnendruck) von im allgemeinen recht beträchtlicher Größe ergeben[3].

Die Bestimmung desselben auf dem Wege der Rechnung stößt allerdings auf eigentümliche Schwierigkeiten,

[1] Diese Erwärmung ist wahrscheinlich deshalb nötig, weil bei der höheren Temperatur das Mengenverhältnis der im Dampfe gelösten festen und flüssigen Modifikationen ein anderes ist, und auch, weil bei geringerer Temperaturdifferenz die Kondensation langsamer erfolgt. Auch aus rasch überkühlten Schmelzen bilden sich meist labile Kristalle; stabile aber bei langsamer Erstarrung in der Nähe des Schmelzpunktes.

[2] Siehe auch Hulett, Beziehung zwischen negativem Druck und osmotischem Druck, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 353, 1902.

[3] Dieterici, Wied. Ann. **66**, 826, 1898, kommt auf Grund der Annahme, daß die Masse der Moleküle in Flüssigkeit und Dampf dieselbe ist, zu dem Satze: Die mittlere kinetische Energie der Moleküle ist auch für Flüssigkeiten ein Maß der Temperatur. Der hiernach für 0 Grad berechnete Kohäsionsdruck beträgt $7{,}621 \times 10^9$ Dynen pro qcm oder 7600 Atm. und stimmt in der Größenordnung mit dem von van der Waals berechneten (für CO_2 bei 21,5° 970 Atm.) überein. Vgl. auch G. Jäger, Ann. d. Phys. 11, 1071, 1903 und Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 353, 1902.

und diese waren es, welche ursprünglich die Untersuchungen von van der Waals veranlaßt hatten. Derselbe sagt darüber in der Vorrede:

»Das regelmäßige Verschwinden der gewaltigen Größe deutet schon daraufhin, daß sie in der Kapillaritätstheorie nicht unbedingt eingeführt zu werden braucht, und folgt das auch aus späteren Methoden, in denen sie nicht mehr auftritt. Doch ist nicht zu leugnen, daß zu einer genauen Kenntnis der verschiedenen Flüssigkeiten man ihren Betrag unbedingt feststellen muß; sie ist ja das Maß für die Kohäsion.«

O. E. Meyer[1] schreibt über die Kohäsion der Gase:

»Von der Kohäsion der Gase werden wir uns keine wesentlich andere Vorstellung bilden dürfen, als von der der Flüssigkeiten; wir denken uns daher Kräfte, welche von Teilchen zu Teilchen in der Richtung der Verbindungslinie anziehend wirken, und deren Stärke mit wachsender Entfernung sehr rasch abnimmt, so daß bei einer endlichen oder meßbaren Entfernung die Kraft bereits unendlich klein geworden ist. Dieser üblichen Vorstellung von der Natur der Kohäsion würde es ebenso sehr wie dem Wesen der kinetischen Theorie der Gase widerstreiten, wenn wir den Kohäsionskräften bei einer Entfernung der wirkenden Teilchen voneinander, die dem mittleren Abstande der nächstbenachbarten Moleküle gleichkäme, einen merklichen, irgendwie in Betracht kommenden Wert beilegen wollten. Wir werden demnach anzunehmen haben, daß nur, wenn zwei Teilchen wirklich zusammenstoßen, oder wenn sie auf ihren Bahnen äußerst nahe aneinander vorüberstreifen, anziehende Kräfte von einiger Bedeutung zwischen ihnen tätig sind.

Wenn wir von dieser Kraft annehmen, daß sie nur in den verhältnismäßig seltenen Momenten eines wirklichen oder sehr nahen Zusammenstoßes zweier Moleküle sich äußere, so wird die von Joule und Thomson festgesetzte Tatsache, daß die Stärke der Kohäsion in den Gasen sehr gering ist, einfach dadurch zu erklären sein, daß diese Kraft nur während der kurzen Zeit des Stoßes wirksam sei, während in der weit längeren Zwischenzeit zwischen zwei Stößen ihre Tätigkeit ruht. Es würde deshalb kein Widerspruch mit der erwähnten Beobachtung sein, wenn wir annehmen, daß in den kurzen Augenblicken der Stöße die Kraft mit recht bedeutender Intensität wirke.

Wenn aber diese Annahme gestattet ist, so liegt nichts Widersinniges in der Vorstellung, daß die anziehenden Kräfte der Kohäsion imstande sein möchten, wenigstens hin und wieder unter günstigen Umständen zwei zusammenstoßende Moleküle so fest aneinander zu fesseln, daß sie die nächste geradlinige Bahn gemeinschaftlich zu einem Doppelmolekül vereinigt durchlaufen. Hierdurch würde in dem Gase ein Gleichgewichtszustand hervorgerufen werden, bei welchem unter den gleichartigen Molekülen stets einige von größerer Masse anzutreffen sein würden. Die Zahl der letzteren würde durch die Häufigkeit der günstigen Fälle von Zusammenstößen, also auch überhaupt durch die Zahl der erfolgenden Zusammenstöße bedingt sein, so daß in einem dichteren Gase, in welchem die Moleküle öfter zusammenstoßen, auch mehr Moleküle von größerer Masse vorhanden sein werden. . . .

S. 245: In der Vereinigung der einfachen Moleküle eines Gases oder Dampfes zu größeren Massen haben wir ohne Zweifel eine Annäherung an den flüssigen Zustand zu sehen, in welchem alle Teilchen zu einer zusammenhängenden Masse verbunden sind. . . .

S. 113: Trifft diese Erklärung der Abweichungen wirklich zu, so wird eine bereits von Regnault aus seinen Beobachtungen über die Kompressibilität der Gase gefolgerte Vermutung unbedingt für richtig zu halten sein. Wenn die untereinander verbundenen Moleküle durch Steigerung der Temperatur mehr und mehr voneinander getrennt werden, so muß es eine Temperatur geben, bei welcher bereits alle sich vereinzelt bewegen, und keine weitere Teilung möglich ist; bei dieser Temperatur würde der in Rede stehende Grund der Anomalien fortfallen, so daß als einzige Ursache einer Abweichung der Umstand übrig bleiben würde, daß die räumliche Ausdehnung der Moleküle nicht gegen ihre Abstände verschwindend klein zu sein braucht, also eine Ursache, welche, wie beim Wasserstoffgase, eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne bewirken würde. Demnach muß nach dieser Theorie, wie auch Regnault[2] bereits vermutet hat, jedes Gas bei hinlänglich hoher Temperatur einen größeren Druck ausüben, als nach dem Boyleschen Gesetze zu erwarten sein würde, dagegen bei niederer Temperatur einen geringeren, so daß es für jedes Gas eine bestimmte Temperatur geben wird, bei welcher es jenem Gesetze streng gehorcht. Das Wasserstoffgas würde bei sehr niedrigen Temperaturen sich ähnlich wie die anderen verhalten.«

Bekanntlich spielt diese durch die Versuche von Joule und Thomson nachgewiesene sog. »Kohäsion« eines Gases eine große Rolle bei dem Lindeschen Verfahren der Luftverflüssigung, welches überhaupt nur infolge der zur Überwindung dieser sog. Kohäsion nötigen Arbeitsleistung zu der erforderlichen Abkühlung des Gases führt und deshalb überhaupt nicht ohne weiteres zur Verflüssigung des Wasserstoffs verwendet werden kann, weil sich dieser bei der freien Expansion[3] nicht abkühlt, sondern erwärmt, ein sogenanntes übervollkommenes Gas ist.

---

[1] O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1899, S. 110.

[2] Regnault, Mém. de l'Acad. de Paris 21, 404, 1847.

[3] D. h. bei Kompensation der Expansionskälte durch die aus Reibungsarbeit entstandene äquivalente Wärme.

Meiner Auffassung nach ist es unzulässig aus den Versuchen von Joule und Thomson auf eine wahre Kohäsion der Gase (Möglichkeit eines negativen Drucks) zu schließen, man muß vielmehr Gase definieren als Körper ohne Kohäsion[1] und kann sich jene Temperaturänderungen bei freier Expansion recht wohl erklären durch molekulare Änderungen, welche durch innere Kräfte der Moleküle hervorgebracht werden, nicht durch diejenigen, welche die Kohäsion eines Körpers, d. h. den negativen Druck, den er auszuhalten vermag, bedingen.

Bei der Schwierigkeit der Bestimmung des Binnendrucks empfiehlt es sich, zur Beurteilung des Aggregatzustandes die Oberflächenspannung zu beobachten, welche ja ebenfalls durch Attraktionskräfte zwischen den Molekülen erzeugt wird, somit zu dem Binnendruck in bestimmter Beziehung steht und den Gasen vollständig fehlen muß.

Ob etwa bei inhomogenen Gasen (Nebel, Rauch) eine Art Oberflächenspannung auftritt, wie van der Waals annimmt, erscheint mir durchaus zweifelhaft. Jedenfalls können solche Körper nicht ohne weiteres zu den Gasen oder Flüssigkeiten gerechnet werden, so wenig wie ein Seifenschaum als fester Körper zu bezeichnen ist, obschon er anscheinend vollkommen die für diese charakteristische Eigenschaft der Verschiebungselastizität besitzt. Es sind überhaupt keine Gleichgewichtszustände, da die Tröpfchen beständig fallen und dabei Wirbel erzeugen, die scheinbare Attraktion bedingen[2].

Van der Waals[3] äußert sich über diese scheinbare Oberflächenspannung:

»Wir erinnern nur an die neuerdings durch Bosscha angestellten überraschenden Versuche, die das Vorhandensein dieser Spannung auch in Fällen dartun, wo man es früher nicht vermutete. Später werden wir sehen, daß sie nicht nur bei Flüssigkeiten besteht, sondern auch bei allen sogenannten Gasen«.

»Aus den Versuchen von Bosscha erhellt, daß bei Tabaksrauch und wahrscheinlich auch bei nebelförmigem Wasserdampf die Spannung groß genug ist, um kapillare Erscheinungen zutage zu bringen. Allerdings sind dies keine Vorbilder für eigentliche Dämpfe; aber doch muß man diese Versuche als eine wichtige Stütze der hier entwickelten Theorie, daß Flussigkeiten und Dämpfe keine qualitativ verschiedenen Aggregatzustände sind, betrachten[4].«

Die Bestimmung der Oberflächenspannung kann unter Umständen mit großer Genauigkeit geschehen[5]. Man könnte somit als Übergangspunkt in den Gaszustand denjenigen definieren, bei welchem die Oberflächenspannung verschwindet, d. h. die scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf verwaschen wird, indem nun Flüssigkeit und Dampf wie zwei Flüssigkeiten, an deren Grenze die Oberflächenspannung Null ist, frei ineinander diffundieren; indes ist zu berücksichtigen, daß die Oberflächenspannung auch dadurch vermindert wird, daß der angrenzende Dampf immer dichter wird und sich schließlich in seiner Zusammensetzung nicht mehr von der Flüssigkeit unterscheidet, wie es ja nach Kundt möglich ist, die Oberflächenspannung einer unzweifelhaften Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen, wenn man die darüber befindliche Luft mittels eines Kompressionsapparates genügend stark verdichtet, wobei sich freilich durch Gasabsorption auch die Kohäsion ändert. Die Entscheidung, wo die Grenze zwischen Flüssigkeit und Gaszustand anzunehmen ist, d. h. in welchem Momente die Kohäsion gleich Null wird, begegnet also manchen Schwierigkeiten.

Boltzmann[6] äußert sich unter Bezugnahme auf die graphische Darstellung der Zustandsgleichungen:

»Man wird also allerdings die Substanz sicher als tropfbar flüssig, als dampfförmig oder als gasförmig bezeichnen, wenn ihr Zustand durch einen Punkt dargestellt wird, welcher entweder nahe dem unteren Teile der Geraden AB oder nahe der Kurve $KG\Omega$, oder weit oberhalb der kritischen Isotherme in großer Entfernung von der Geraden AB liegt. In den Zwischenbereichen aber werden diese Zustandsformen allmählich ineinander übergehen, so daß eine scharfe Grenze, wenn man eine solche überhaupt wünscht, durch irgend eine willkürliche Definition festgesetzt werden muß.

Wir haben hier bei der Definition der Begriffe Gas, Dampf und tropfbare Flüssigkeit die isotherme Zustandsänderung zugrunde gelegt. Dies ist natürlich eine Willkürlichkeit, welche man höchstens damit motivieren kann, daß man in der Praxis gewöhnlich bestrebt ist, die Temperatur möglichst gleich der der Umgebung, also möglichst konstant zu erhalten. . . .

[1] O. Lehmann, Molekularphysik 2, 1, 1889.

[2] Budde, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 588, 1891, schließt aus der Form des von Liebreich beobachteten sog. toten Raumes, daß auch Emulsionen (z. B. Chloroform in äußerst feinen Tröpfchen in Wasser suspendiert) gegen die reine Flüssigkeit Oberflächenspannung zeigen.

[3] Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch, Leipzig 1881, S. 34.

[4] »Zu den durch Bosscha auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Erscheinungen kann ich die folgende Bemerkung fügen. In angefeuchteten Kapillarröhren bekommen Nebel gerade wie Quecksilber einen Meniskus und werden niedergedrückt. Besonders deutlich ist die Erscheinung, wenn einer der Arme einer U-Röhre trocken, der andere angefeuchtet ist.« Vgl. auch Thiel u. Abegg, Phys. Zeitschr. 4, 129, 1902.

[5] Siehe L. Grunmach, Berl. Ber. 38, 829, 1900.

[6] Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1896, S. 49.

(S. 47): Wollte man also bei der Definition der Begriffe Dampf und Gas die isobare Kompression zugrunde legen, so wäre die durch den kritischen Punkt gezogene der Abszissenachse parallele Gerade die Trennungslinie zwischen beiden Zuständen, da oberhalb derselben die isobare Überführung irgend eines Zustandes in irgend einen anderen niemals mit Kondensation verknüpft ist, wogegen unterhalb die isobare Kompression stets den Zweiphasenraum passiert.

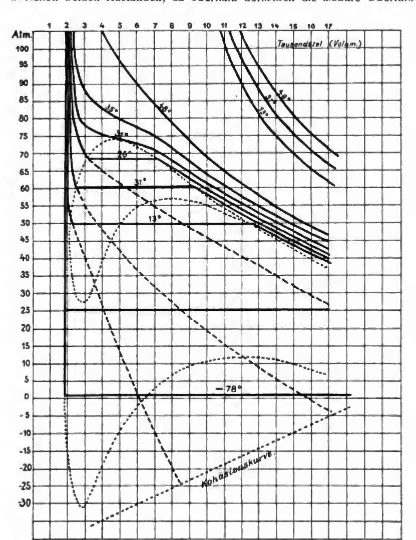


Fig. 467.

Noch eine andere Scheidung zwischen Dampf und Gas würde man erhalten, wenn man die adiabatische Zustandsänderung, d. h. die Zustandsänderung ohne Wärmezufuhr oder -entziehung zugrunde legen würde«.

Gewöhnlich wird als Grenze zwischen Flüssigkeit und Gaszustand die kritische Isotherme angenommen.

Alle diese Willkürlichkeiten verschwinden nach meiner Ansicht, wenn man, wie oben ausgeführt, als Gas einen Körper definiert, dessen Kohäsion gleich Null ist. Gleichzeitig läßt allerdings diese Definition auch erkennen, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung unmöglich zutreffend sein kann.

Fig. 467 zeigt die Isothermen für Kohlensäure, wobei wie üblich als Abszissen Tausendstel des anfänglichen Volumens und als Ordinaten die Werte des Druckes in Atmosphären gewählt sind. Schreitet man auf einer solchen Isotherme, welche unterhalb der kritischen liegt, im Sinne der wachsenden Volumina fort, so trifft man zunächst da, wo sie die Kurve konstanter Flüssigkeitsmenge trifft, auf einen Knick, worauf die Kurve dem Druck des gesättigten Dampfes entsprechend horizontal verläuft bis zu einem zweiten Knick beim Schnitt der Kurve konstanter Dampfmenge. Der van der Waalsschen Theorie entsprechend, könnte sich die Kurve auch noch etwas über diese Knicke hinaus fortsetzen und würde dann durch eine S-förmige die horizontale Strecke durchschneidende Linie, welche sog. metastabilen und labilen Zuständen entspricht, zur zusammenhängenden Kurve ergänzt. Eine dieser S-förmigen Linien, welche in der Figur gezeichnet sind, berührt gerade die Abszissenachse. Schreitet man längs dieser bis zu dem Berührungspunkt vor, so würde der auf der Flüssigkeit lastende Druck allmählich bis zu Null abnehmen, ohne daß die Umwandlung in den Dampfzustand erfolgen würde. Für alle tieferliegenden Isothermen könnte die Druckverminderung bis zu negativen Werten fortgesetzt werden, d. h. der Masse kommt Kohäsion zu; sie ist der Definition gemäß in allen diesen Zuständen als Flüssigkeit zu betrachten. Umgekehrt sind für keine der höher liegenden Isothermen negative Drucke herstellbar, diese Isothermen entsprechen somit der Definition gemäß den gasförmigen Zuständen. Von diesen Isothermen haben nun aber alle, welche unterhalb der kritischen liegen, horizontale Stücke, für alle diese würde also eine plötzliche Verdampfung der Substanz eintreten, welche der Definition gemäß als Gas zu bezeichnen ist. Wir kommen sonach zu dem merkwürdigen Resultat, daß ein Gas ganz wie eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht werden kann, oder ein Dampf sich zu Tröpfchen eines Gases verdichten kann. Diese Schwierigkeit verschwindet vollständig, wenn man annimmt, daß die S-förmigen Fortsetzungen der van der Waalsschen Kurven, deren Verlauf, weil sie in ihrem größten Teil unmögliche Zustände der Materie darstellen, experimentell nicht fest-

gestellt werden kann, völlig verfehlt sind, daß vielmehr alle unterhalb der kritischen Isotherme liegenden Kurven, weil sie Zuständen entsprechen, in welchen Oberflächenspannung, somit auch Binnendruck oder Kohäsion vorhanden ist, sich unter die Abszissenachse hinunter fortsetzen bis zu einer in der Figur gezeichneten Grenzlinie, welche etwa Kohäsionskurve genannt werden könnte und sich nach rechts hin ähnlich wie die kritische Isotherme asymptotisch der Abszissenachse nähert und nach links eine Tiefe erreicht, welche durch die (theoretische) Kohäsion der Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt bestimmt ist. Das ganze Gebiet unterhalb der kritischen Isotherme entspricht also flüssigen Zuständen, und zwar das Gebiet zwischen derselben und der Kurve konstanter Flüssigkeitsmenge den stabilen, der übrige Teil den labilen Zuständen. Die Bezeichnung metastabil ist völlig überflüssig und ohne Bedeutung geworden. Dabei bleibt es sich vollständig gleich, ob die Zustandsänderungen isotherm oder bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum oder nach irgend welcher anderen Vorschrift vollzogen werden; in allen Fällen ist der Punkt, wo die kritische Isotherme überschritten wird, unzweifelhaft der Übergangspunkt vom Flüssigkeitszustand in den Gaszustand, obschon die Zustandsänderung eine durchaus kontinuierliche ist.

Daß sie kontinuierlich ist, erklärt sich ebenso in allen Fällen dadurch, daß hierbei nicht eine plötzliche Umwandlung in eine andere Modifikation stattfindet, sondern, wie oben dargelegt, die Flüssigkeit bei Annäherung an den Übergangspunkt infolge molekularer Umbildung (Dissoziation) immer reicher an darin gelösten Dampfmolekülen wird und der Dampf beim Überschreiten der Übergangstemperatur aus gleichem Grunde immer ärmer an Flüssigkeitsmolekülen [1].

Die Kondensation eines Dampfes zu einem festen Körper, das Nebeneinanderauftreten von Kristallen und kondensierten Flüssigkeitströpfchen aus demselben Dampf (z. B. bei Schwefel, siehe S. 243) ist nach der Hypothese der Identität von Gas- und Flüssigkeitsmolekülen, gar nicht zu verstehen, ergibt sich aber ohne weiteres, wenn man den festen Körper als eine von der Flüssigkeit molekular verschiedene Modifikation auffaßt [2].

Hat ein Körper mehrere feste Modifikationen, so steht nichts entgegen anzunehmen, daß alle diese in dem Dampfe gelöst sind in einem Mengenverhältnis, welches den Dissoziationsgesetzen entspricht, so daß je nach den Umständen, je nach der Natur der gegebenen Kristallisationskerne, diese oder jene auskristallisieren kann. Gleichzeitig wird durch diese Vorstellungsweise klar gestellt, daß nicht, wie Frankenheim annahm, die Dämpfe verschiedener Modifikationen verschieden, sondern identisch sind, was neuerdings Gernez [3] durch besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuche auch experimentell erwiesen hat.

Insofern die fließenden Kristalle von Cholesterylbenzoat oder die flüssigen Kristalle von Azoxyphenetol, wie oben gezeigt, als selbständige enantiotrope Modifikationen dieser Substanzen aufzufassen sind, wird anzunehmen sein, daß auch diese in den betr. Dämpfen gelöst enthalten sind, sowie daß sie selbst die dampfförmige Modifikation gelöst enthalten, d. h. Stoffe mit flüssig-kristallinischen Modifikationen haben mehrfache Siede- und Taupunkte.

Schon oben wurde nun darauf hingewiesen, daß das Lösungsvermögen flüssiger Kristalle für fremde Stoffe ein äußerst geringes ist. Es wurde aus der geringen Zunahme der Viskosität bei Überkühlung geschlossen, daß sie sogar die eigene feste Modifikation nur in geringem Maße zu lösen vermögen. Auch eine Fähigkeit, Gase zu absorbieren wurde bisher nicht konstatiert [4].

Hiernach ist wohl zu erwarten, daß auch bei hohem Druck die durch zunehmenden Gehalt an dampfförmiger Modifikation bei isotropen Flüssigkeiten bedingten Erscheinungen, insbesondere der kontinuierliche Übergang in den Gaszustand bei fließenden und flüssigen Kristallen nicht zu beobachten sein werden, ebensowenig wie bei festen Kristallen, die ebenfalls die dampfförmige Modifikation anscheinend nicht zu lösen vermögen, so wenig wie andere Gase. Gegenteiliger Meinung ist Schenck [5], welcher sich hierüber in folgender Weise äußert:

---

[1] Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Mischung mancher Flüssigkeiten, insofern die gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur immer mehr zunimmt, die Zusammensetzung der beiden Mischungen sich immer mehr nähert und bei der kritischen Lösungstemperatur (Frick-Lehmann, Phys. Technik 1, 408, 1890) identisch wird. Oberhalb dieser Temperatur findet Mischung in allen Verhältnissen statt. (O. Lehmann, Molekularphysik I, 611. 1888.) Siehe auch Kuenen u. Robson, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 343. 1899. O. Masson, Beibl. **15**, 322, 1891. Über die beim kritischen Punkt auftretenden Nebel: Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 417, 1898; Konowalow, Ann. d. Phys. **10** 360, 1903; K. Wesendonck, Beibl. **24**. 763. 1899. Nach Galitzin u. Willip, Beibl. **24**. 78, 1899 kann man nur durch Umrühren gleichmäßige Dichte im flüssigen und gasförmigen Teil erhalten. Altschul, Beibl. **22**, 547, 1898 weist darauf hin, daß auch nach Ansicht von Pictet das Gas über der kritischen Temperatur noch Flüssigkeitsmoleküle enthält. G. Jäger, Wien. Sitzber. **111**, 697, 1902, kommt ebenfalls auf Grund der kinetischen Gastheorie zur Ansicht, daß für die meisten Flüssigkeiten unzulässig ist, anzunehmen, die Konstitution der Moleküle sei im flüssigen Zustand dieselbe wie im dampfförmigen. J. Traube, Ann. d. Phys. **8**, 267, 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 225, 1903; **38**, 399, 1904 und Boltzmann-Festschrift, 1904, S. 435 nennt Gasmoleküle Gasonen, Flüssigkeitsmoleküle Fluidonen. (Siehe auch Teichner, Ann. d. Phys. **13**, 595, 611, 1904).

[2] Über die Darstellung der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes einerseits und der verschiedenen festen Aggregatzustände andererseits durch die Gibbssche Entropie-Volumen-Energiefläche siehe Kamerlingh Onnes und Happel, Beibl. **28**, 407. 1904.

[3] Gernez, Compt. rend. **128**, 1519, 1899.

[4] Versuche über Gasabsorption durch flüssige Kristalle bei hohem Druck, welche ich bisher noch nicht ausführen konnte, würden vielleicht doch zu einem Ergebnis führen.

[5] Schenck, Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten, Marburg 1897, S. 24

»Denken wir uns die Kurve (welche die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Temperatur darstellt) über den Umwandlungspunkt hinaus fortgesetzt, so werden wir auf derselben schließlich einmal zu einem Punkte gelangen, wo die scheinbare molekulare Oberflächenenergie — die Differenzen zwischen Oberflächenenergie von kristallinischer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf — in derselben Weise gleich Null wird, wie es bei den isotropen Flüssigkeiten geschieht. Es ist dies ein kritischer Punkt.

Wir können aber noch weiter gehen; wir denken uns auch die molekularen Oberflächenenergien der festen Phase für alle Temperaturen bestimmt. Auch hier gelangen wir in gleicher Weise zu einem kritischen Punkt, einer Temperatur, bei der fester Körper und Dampf identisch werden. In gleicher Weise können wir jeder physikalisch isomeren Modifikation, die man ja als besondere Aggregatzustände betrachten muß, einen solchen kritischen Punkt zuordnen, und es ist nicht unmöglich, daß diese Punkte, die man ja extrapolieren kann, wenn man den Verlauf der Kurve innerhalb eines größeren Temperaturintervalles kennt, vielleicht einmal dazu führen werden, die analytischen Beziehungen aufzudecken, die die verschiedenen Zustände eines Körpers miteinander verknüpfen. Auch auf einem ganz anderen Wege gelangt man zu denselben Schlüssen; so hat Planck in einer theoretischen Untersuchung: »Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren«, auf diese Punkte hingewiesen. Er wurde dazu geführt durch thermodynamische Betrachtungen und vermochte sogar die Existenzbedingungen dieser Punkte anzugeben.«

Gibt man die Möglichkeit des kontinuierlichen Übergangs flüssiger Kristalle in den Gaszustand zu, so entsteht weiter die Frage, gibt es auch gasförmige Kristalle?

Daß es solche nicht geben kann, folgt wohl schon daraus, daß auch bei flüssigen Kristallen die regelmäßige Orientierung der Moleküle nur aufrecht erhalten wird durch die richtende Kraft der an der Oberfläche vorhandenen Moleküle, welche dort durch die Oberflächenspannung in ihrer Lage gehalten werden. Bei Gasen gibt es keine Oberflächenspannung, es fehlt somit die Kraft, welche den Anlaß zur Ausbildung einer regelmäßigen Struktur geben könnte[1]. Die Doppelbrechung müßte also gegen die kritische Temperatur hin allmählich verschwinden.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann man wohl mit Zuversicht vorher sagen, daß eine kritische Temperatur für kontinuierlichen Übergang aus dem kristallisierten in den Gaszustand nie aufgefunden werden wird, wie dies unseren Vorstellungen gemäß aus der geringen Löslichkeit gasförmiger Körper in Kristallen ohne weiteres zu schließen ist. Man kann darin eine weitere Bestätigung dieser Anschauung erblicken, der Annahme, daß gasförmige und flüssige sowie feste Modifikationen eines Körpers sich nicht einfach durch die Aggregation, sondern durch die Natur der Moleküle unterscheiden, daß auch der Dampf als eine physikalisch isomere, speziell enantiotrope, Modifikation aufzufassen ist, welche allerdings bei höheren Drucken erhebliche Mengen anderer Modifikationen, sowohl flüssiger wie fester, gelöst enthält.

Schluß.

Aus dem Dargelegten ist ersichtlich, daß, wenn auch wie bei jedem Fortschritt auf dem Gebiete der Physik zahlreiche Faktoren zu dem erzielten Ergebnis beigetragen haben, die Entstehung des Begriffs der flüssigen Kristalle vor allem auf mikroskopische Untersuchungen zurückzuführen ist, welche keineswegs, wie man wohl vermutet hat, unternommen wurden, um Beweise für irgend eine vorhandene Theorie oder Vorstellungsweise zu sammeln[2], sondern

[1] Höchstens in den auf Kristalloberflächen kondensierten Gasschichten könnte allenfalls eine solche Struktur Bestand haben. Vgl. F. Braun, Gött. Nachr. 1896, Heft 2.

[2] Beispielsweise könnte man nach einer Darstellung von W. Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der Umwandlungen polymorpher Körper, Göttingen, gekrönte Preisschrift, 1892 (vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 49, 1894), vermuten, es sei meine Absicht gewesen, Beweise für die Anwendbarkeit der Sätze der Thermodynamik auf die Umwandlungserscheinungen beizubringen, was schon insofern ganz verfehlt ist, als sich aus der Thermodynamik überhaupt kein Schluß ziehen läßt auf die Existenz einer Umwandlungstemperatur bei enantiotropen Modifikationen (sondern nur auf die quantitativen Beziehungen falls eine solche existiert), ganz abgesehen davon, daß meine Arbeiten der erst später aufgestellten Theorie (vgl. W. Gibbs, Thermodynamische Studien (1876–1878), deutsch von Ostwald, Leipzig 1892 und J. H. van 't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 140; Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 324, 1890) vorangegangen sind. Wohl waren meine Arbeiten beeinflußt durch die Ideen von Helmholtz, Clausius, Kirchhoff und W. Thomson, ihre Richtung war aber eine andere. Den Ausgangspunkt bildeten Versuche die Kristallform als Erkennungsmittel bei chemischen Analysen zu verwenden, was für mich, insofern ich mehrere Jahre nebenbei als Nahrungsmittelchemiker tätig war, auch ein gewisses praktisches Interesse hatte. Später konnte ich mich nicht mehr damit befassen, indes dürfte in manchen Fällen, insbesondere bei Prüfung auf Reinheit oder Feststellung der Identität von Präparaten, die mikroskopische Kristallbestimmung von erheblich größerem Wert zu sein als die übliche Methode. (Siehe Schroeder van der Kolk, Mikroskop. Kristallbestimmung und O. Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig, W. Engelmann, 1891. Über die Theorie des osmotischen Drucks siehe auch Richarz, Boltzmann-Festschrift 1904, 706.

im Gegenteil, um möglichst unbeeinflußt von herrschenden Vorstellungen Tatsachen zu ermitteln und Lücken in unserer Kenntnis der Molekularerscheinungen auszufüllen[1].

Daß unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch äußerst lückenhafte sind, geht daraus hervor, daß es uns zur Zeit nicht möglich ist, auf Grund exakter Beweise zu sagen, ob die Lebensfunktionen eines Organismus lediglich durch physikalische und chemische Wirkungen bedingt sind, oder ob noch ein weiteres Agens hinzukommt — man mag es Lebenskraft oder Seele nennen —, und wo die Grenze zwischen den physikalischen und den physiologischen Vorgängen zu ziehen ist[2]. Insofern sich die Organismen im allgemeinen aus zahlreichen winzigen Einzelwesen, den Zellen zusammensetzen, schien es zur Erreichung des genannten Zweckes erforderlich, vor allem mikroskopische Vorgänge zu untersuchen, und zwar in der Richtung, ob sich hierbei Erscheinungen zeigen, welche in das System der Physik noch nicht eingereiht sind oder mit allgemein angenommenen Ansichten und Theorien im Widerspruch stehen, um auf diese Weise zunächst zur Vervollständigung der Wissenschaft beizutragen und Irrtümer auszumerzen.

Schon oben (S. 109) wurde darauf hingewiesen, daß gar oft Vergleiche angestellt wurden zwischen niedersten Lebewesen und den in ihren Formen und in ihrem Verhalten in mancher Hinsicht ihnen gleichenden Kristalliten. So sagt z. B. Vater[3]:

»Schon mancher Forscher, vor allen Harting[4], wurde von den Kristalliten an organische Formen erinnert und mit Recht. Wenn auch die Kristalliten leblos sind, wie die Kristalle, so teilen sie doch im Gegensatz zu der ebenflächigen Umgrenzung der letzteren mit den Organismen die krummflächigen Formen. Trotzdem wurden früher die Kristalliten infolge der irrigen Annahme, daß sie Kristallembryonen seien, ihrem Formenwerte nach zwischen die amorphen Körper und die Kristalle gestellt, statt, wie ihnen gebührt, zwischen die Kristalle und die Organismen.

Ähnlich spricht sich Bütschli[5] aus:

»Vielleicht wird man aber fragen, was soll die Untersuchung feinster Strukturen kristallinischer Körper für den Organismus uns nützen, da in diesem ja kristallinische Körper nur als tote Ausscheidungsprodukte auftreten, das eigentlich Lebendige sich dagegen amorph verhält? Nun ist ja die Unterscheidung, kristallin und amorph in jedermanns Munde und auch dem Biologen Tagesgebrauch. Wer jedoch tiefer in den Gegenstand einzudringen sucht, der wird bald empfinden, wie schwierig es wird, sichere Unterschiede zwischen diesen beiden Zuständen festzustellen. Die Idee, daß die Kristallbildung eine gewisse Analogie mit der eines organisierten Individuums besitze, ist ja eine ziemlich alte und viel bekämpfte; dennoch scheinen mir die heutigen Kenntnisse die Möglichkeit einer gewissen derartigen Analogie noch nicht völlig auszuschließen, und auch aus diesem Grunde dürften die kristallinen Strukturen dem Biologen einiges Interesse bieten.«

---

[1] In den Bull. de la soc. min. de France 8, 157, 1885 wird gesagt: »Il est à regretter, que M. Lehmann qui, depuis plusieurs années, s'occupe de ces importantes questions de physique moléculaire observée sous le microscope, n'ait pas encore cherché à réunir en un petit nombre de lois l'énorme quantité de faits recueillis et publiés par lui«. Nachdem ich in dem Buche Molekularphysik einen solchen Versuch gemacht hatte, spricht sich Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. 982, 1888; 3. 368, 1889, darüber aus: »Der Verfasser hat ein ungemein weitschichtiges und zerstreutes Material zusammengebracht und in einer Fülle mitgeteilt, welche fast verwirrend wirkt. Wir haben es mit einer sehr eigenartigen ungemein reichhaltigen und umfassenden Arbeit zu tun, aus der wir unendliche Belehrung, aber kein anschauliches Bild für das behandelte Gebiet gewinnen können.«

Nach einem bekannten Ausspruch von Kant, nach welchem in einer Wissenschaft nur so viel wahre Wissenschaft steckt, als Mathematik darin enthalten ist, wäre freilich meine Arbeit wenig wissenschaftlich. Die mathematische Behandlung kann aber unmöglich zu richtigen Ergebnissen führen, wenn sie nicht auf klaren Begriffen und zuverlässigen Tatsachen fußt. Solche zu finden, war das Ziel meines Strebens.

[2] Bezüglich der Schwierigkeiten, die sich der Annahme einer Seele entgegenstellen, sei auf die S. 109 zitierten Äußerungen Bütschlis hingewiesen. Hätte z. B. ein Regenwurm eine Seele, so kann man fragen, was wird aus dieser, wenn man den Wurm mitten durchschneidet, worauf alsbald jede Hälfte zu einem vollkommenen Individuum ausheilt? Wird dabei die Seele auch durchschnitten, und hat nun jedes der beiden Individuen die Hälfte? Und wenn man zwei Würmer zusammenheilt, z. B. die eben erwähnten Teilstücke, heilen dann auch die Seelen zu einer einzigen zusammen? Bei der geschlechtlichen Fortpflanzung vollziehen sich ähnliche Vorgänge mit dem Unterschied, daß die Teilstücke sehr verschiedene Größe haben. Die Abschnürung der Eizelle oder eines Samenfadens, muß, insofern alle möglichen Übergänge zu dem Fall der Trennung in gleiche Hälften bestehen, so aufgefaßt werden, daß auch die Seele gleichzeitig geteilt wird; ebenso müßte bei dem Befruchtungsvorgang ein Verschmelzen der beiden Teilseelen zu einer einzigen »unteilbaren« Seele eintreten. Ist aber ein Organismus kein Individuum, so hat es keinen Sinn auch die Erscheinungen der leblosen Natur als Wirkungen von Individuen, Atomen und Elektronen auffassen zu wollen (vgl. S. 145 u. ff.). Wir geben am besten zu, daß die Naturerscheinungen für uns unbegreiflich sind, und zwar nicht nur diejenigen der anorganischen, sondern auch die der organischen Natur. Das hindert aber keineswegs nachzuforschen, inwieweit sich die physiologischen Erscheinungen auf physikalische reduzieren lassen, sowenig z. B. die Mängel der Atomtheorie die Fortschritte der Chemie und Elektrotechnik gehemmt haben. (Siehe auch Müller, Grundriß der Physik, 14. Aufl. 1896, S. 778.)

[3] Vater, Das Wesen der Kristalle, Zeitschr. f. Kryst. 27, 512, 1896.

[4] Harting, Recherches de Morphologie synthétique sur la Production artificielle de quelques Formations calcaires organiques, Verhandlungen der kon. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1873. 13, 1.

[5] Bütschli, Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels, Leipzig 1900, S. 2.

An anderer Stelle sagt Bütschli[1]:

»Ein wesentlicher Unterschied gegen den Organismus besteht insofern, als der letztere sich auch ohne Zufuhr neuer Substanz aus der schon vorhandenen zu reparieren vermag, ähnlich wie der Flüssigkeitstropfen, während bei dem Kristall stets die Zufuhr neuer Substanz Bedingung ist. Der Kristall kann sich nur wachsend reparieren. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, daß die Gleichgewichtsform des Kristalls bedingt ist von dem flüssigen Zustand der Substanz vor dem Festwerden. Ist letzteres eingetreten, so besteht, wie bei jedem festen Körper, Gleichgewicht unabhängig von der Form.«

Die besprochenen Erscheinungen der Homöotropie und der Transkristallisation, die sich am auffälligsten zeigen in den allmählichen Strukturänderungen von Kristalltropfen, welche durch Vereinigung mehrerer Individuen entstanden sind, zeigt, daß ein solcher Unterschied, wie ihn Bütschli vermutet, tatsächlich nicht vorhanden ist.

Minchin[2] spricht geradezu von lebenden Kristallen, was aber zu weit geht.

Die Teilung und Kopulation von Kristalltropfen erinnern allerdings an die ebenso benannten Vorgänge im Reiche der lebenden Wesen, damit soll aber nicht behauptet werden, daß die Ähnlichkeit eine tiefergreifende ist. Vereinigung ungleichartiger Gebilde (Spermatozoen und Eizellen) erinnert an Mischkristalltropfen (S. 75).

Bütschli[3] weist besonders auf die Bedeutung der flüssigen Kristalle hin, indem er sagt:

»Für die eventuellen Beziehungen zwischen Kristall und organisiertem Individuum dürften die sog. flüssigen Kristalle Lehmanns von besonderer Bedeutung sein, da sie die äußere Form des flüssigen Gleichgewichtszustandes, der ja auch bei den einfachsten Organismen die Grundform zu sein scheint, mit kristallinischen Eigenschaften der Substanz vereinigen. Obgleich ich die Natur dieser flüssigen Kristalle nicht für genügend aufgeklärt erachte, halte ich sie, wie gesagt, doch für sehr bedeutungsvoll für die Beurteilung organisierter Gebilde.«

Darüber, ob das Protoplasma ein flüssiger oder fester Körper ist, gehen allerdings die Meinungen bedeutend auseinander. So sagt Rhumbler[4]:

»Der Haupteinwand, der gegen den flüssigen Aggregatzustand des Protoplasmas schon 1864 von Brücke erhoben worden ist, ist der, daß sich mit den Eigenschaften einer Flüssigkeit eine bestimmte Organisation nicht verbinden ließe, und daß ein flüssiges Plasma die komplizierten physiologischen Leistungen der Zelle nicht erfüllen könne.«

Auch ich selbst habe mehrfach hervorgehoben, daß das Leben notwendig an den festen Aggregatzustand gebunden ist[5], und daß sich selbst bei psychischen Vorgängen Eigentümlichkeiten zeigen, die an das Auftreten elastischer Reaktionskräfte z. B. bei Verdrillung eines festen Körpers erinnern. Einen hierhergehörigen Fall beschreibt A. Wilke[6]:

»Um den Leser zunächst durch einen einfachen subjektiven Versuch von dem Auftreten der hier in Frage kommenden komplementaren Vorstellung zu überzeugen, empfehle ich ihm, sich ein mit mäßiger Geschwindigkeit umlaufendes Speichenrad vorzustellen. Er wird bemerken, daß nach einer kleinen Zahl von glücklich fertig vorgestellten Umläufen das Rad in seinem Gang zu stocken beginnt und sich, wenn er es so zu sagen frei läßt, plötzlich mit erheblicher Geschwindigkeit in der entgegengesetzten Richtung zu drehen anfängt. Nach einiger Zeit hält es wieder inne, um sich aufs neue in der ersteren Richtung zu bewegen, und man kann bemerken, daß die Periode, während welcher es sich in einer Richtung dreht, immer kürzer wird. Ganz ähnlich ist auch der Vorgang, wenn man sich vorstellt, eine Truppe marschiere vorbei. Eine Zeitlang kann man diesen Marsch in der Psyche aufrecht erhalten. Mit einem Male machen aber die Soldaten Halt und Kehrt, um nun mit erhöhter Geschwindigkeit zurück zu marschieren.«

Ob es sich hier nur um eine zufällige Ähnlichkeit der Erscheinungen oder einen Zusammenhang der psychischen Tätigkeit mit irgend welchen Funktionen der Gehirnorgane handelt, die an festen Aggregatzustand der betreffenden Teile gebunden sind, läßt sich natürlich ohne weiteres nicht entscheiden. Jedenfalls bildet die Aufklärung des Mechanismus der Lebenserscheinungen die höchste Aufgabe der Naturwissenschaft, und vielleicht vermag die weitere Untersuchung der molekularen Richtkraft flüssiger Kristalle in dieser Hinsicht brauchbare Fingerzeige zu geben[7].

---

[1] Bütschli, Mechanismus u. Vitalismus, S. 44. Vgl. auch Unna, Med. Zeitschr. 1895, 98, 100, Über die neueren Protoplasmatheorien und das Spongioplasma.

[2] Minchin, Zeitschr. f. Kryst. 34, 435, 1901.

[3] Bütschli, Mechanismus und Vitalismus, S. 80.

[4] Rhumbler, l. c. S. 597. Weitere Literatur siehe Pfeffer, Pflanzenphysiologie, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 2, 714, 1904.

[5] O. Lehmann, Molekularphysik II, 493. 1889 und Versuchsergebnisse und Erklärungsversuche 1899, S. 47.

[6] A. Wilke, Über komplementäre Raumvorstellungen, Prometheus 14, 1, 1902.

[7] V. Goldschmidt, Über Harmonie und Komplikation, Berlin, Julius Springer 1901, bringt sogar die Harmonie der Töne und der Farben in Zusammenhang mit den Gesetzen der Kristallisation.

Der Nachweis, daß auch in zweifellos flüssigen Körpern eine molekulare Richtkraft auftreten kann, wie sie die Struktur der flüssigen Kristalle bedingt, läßt die Bedenken, die früher gegen den Flüssigkeitszustand des Protoplasmas geltend gemacht wurden, minder schwerwiegend erscheinen.

Das magnetische Verhalten flüssiger Kristalle endlich läßt es nicht ganz aussichtslos erscheinen, durch Einwirkung starker magnetischer Kräfte auf lebende Zellen anisotrope Moleküle aus ihrer Position zu bringen und durch die hervorgebrachte Störung der Funktionen näheren Einblick in die molekulare Konstitution von Organismen zu gewinnen.

Rhumbler[1] bemerkt weiter:

»Für den flüssigen Zustand des Protoplasmas macht Bütschli vor allem die kugelige Gestalt der Flüssigkeitsvakuolen geltend; beide sind nur denkbar, wenn sowohl der Vakuoleninhalt als das Protoplasma durchaus flüssig sind. Bei Verworn findet man noch als weiteren Beweis der flüssigen Konsistenz die bekannte und allgemein verbreitete Tropfen- und Kugelbildung von Protoplasmamassen angeführt, die durch Zerquetschen und Ausschneiden der Zellwände aus der Zellmembran herausquellen. Jeder flüssige Körper würde unter gleichen Verhältnissen sich ebenso verhalten, aber kein fester Körper wäre ohne weiteres hierzu imstande. »Aber auch an den fließenden Protoplasmasträngen der unverletzten Pflanzenzelle kann man solche kugeligen Zusammenballungen beobachten, wenn man z. B. den elektrischen Strom hindurchgehen läßt ....

Keiner der genannten Autoren verkennt im übrigen, daß der Grad der Flüssigkeit des Protoplasmas in verschiedenartigen Zellen ein sehr verschiedenartiger sein kann. Wasserflüssig ist er wohl nie, leichtflüssig nicht häufig, in der Regel ist er zähflüssig, meist in hohem Grade zähflüssig. Sein durchschnittliches Verhalten kann wohl am besten mit dem eigentümlichen Aggregatzustand gelatinierter Lösungen verglichen werden, man könnte deshalb direkt von einem »gelatinös flüssigen« Aggregatzustand des Protoplasmas reden.

Eine gelatinierte Lösung bietet mehrfache Eigentümlichkeiten, ein Mittelding zwischen fest und flüssig, der Größe, der inneren Reibung nach mehr zu den festen Stoffen hinneigend, sowie durch den Besitz einer deutlichen Verschiebungselastizität scharf von strengflüssigem Brei unterschieden, hat sie sich doch viele Eigenschaften der tropfbar flüssigen Lösungen bewahrt.

Diese von Nernst (»Theoretische Chemie« 2. Auflage, Stuttgart 1898, S. 388) gegebene Charakteristik gelatinierter Lösungen paßt auch für das Protoplasma, nur daß beim Protoplasma, noch mehr die Verschiebbarkeit der einzelnen Teilchen und die darauf basierende Geltung der Oberflächenspannungsgesetze betont werden müßte.«

Da nach dem oben (S. 213) dargelegten die Gallerten als schwammige Niederschlagsmassen aufzufassen sind, deren Poren von einer Flüssigkeit erfüllt sind oder nach Bütschlis Ansicht als schaumartige Körper mit Wabenstruktur, so muß sich ein wesentlich abweichendes Verhalten des Protoplasmas gegenüber einer Flüssigkeit im Falle von inneren Bewegungen konstatieren lassen. Dies ist nach Rhumbler in der Tat der Fall.

Die erste mechanische Inkongruenz zwischen leblosen Flüssigkeiten (z. B. Eiweißtröpfchen) und lebenden (z. B. Amöben) besteht darin, daß wenn man bei ersteren etwa durch Vorbeiblasen von Luft oder Vorbeiströmenlassen von Wasser eine Stelle der Oberfläche in Bewegung versetzt, das ganze Tropfeninnere in eine der Richtung des Strahls entsprechende Rotation gerät.

»Verfährt man mit einer Amöbe in ähnlicher Weise, indem man Wasser über ihre Oberfläche hinspritzt, so wird man im Inneren der Amöbe keinerlei Strömungen ähnlicher Art wahrnehmen, so stark man auch der Strahl aus der Pipette ausspritzt, die Strömungen im Inneren bleiben, wie sie vorher waren; bei allzu kräftigem Stromanprall zerreißt eher die auf dem Untergrund festhaftende Amöbe in Stücke, als sie die Strömung außen in ihrem Inneren wiederholt.

Es gibt aber nur eine Mischungsart von zwei »Flüssigkeiten«, welche bei Aufrechterhaltung der inneren Verschiebbarkeit die Oberfläche der Mischung so weit unverschiebbar macht, daß äußerlich vorbeigeführte Tangentialströme nicht analoge innere Rotationsströme in der Mischung erzeugen. Diese einzig mögliche Mischungsart, d. h. diejenige, die allen seither festgestellten mechanischen Eigentümlichkeiten der von uns behandelten Zellinhalte gerecht wird, ist die »Schaummischung« oder, wie mir mit Bütschli sagen können, die Wabenstruktur.«

Schon ein gewöhnlicher Bierschaum zeigt die für uns erforderlichen Eigentümlichkeiten. Bläst man über einen solchen Schaum hin, so dellt er sich wohl ein, er zerreißt auch wohl, aber ein Rotationswirbel läßt sich durch Aufblasen nicht in ihm erzeugen; auf einer abgestandenen schaumlosen Bieroberfläche dagegen ruft geringes Aufblasen sofort entsprechende Rotationsströmungen hervor, weil dann keine Schaumwände mehr vorhanden sind, welche durch ihre Spannung eine Verschiebbarkeit der Oberflächenblasen verhindern.

[1] Rhumbler, Archiv f. Entwicklungsmechanik 7, 111, 1898; Ergebnisse d. Anatomie u. Entwicklungsgeschichte von Merkel u. Bonnet 8, 556, 1898; Allg. Zellmechanik, S. 556.

Neben der ersten Inkongruenz, welche die lebende Zellsubstanz im Gegensatz zu einer einheitlichen Flüssigkeit zeigt, steht dann die zweite Inkongruenz, welche aussagt, daß die Schaumspannung der lebenden Substanz angesichts des Differenzierungsvermögens der Zelle nicht an eine homogene, allwärts gleich beschaffene Schaumstruktur gebunden sein kann; sondern daß das Alveolenwerk der Zellen an verschiedenen Zellstellen ganz verschieden beschaffen und demnach auch verschieden gespannt sein kann.«

Andere wollen dem Protoplasma eine noch weit kompliziertere Struktur zuschreiben. Bütschli[1] zitiert z. B. die folgende Erklärung von Reinke:

»Ich habe durch Versuche die Überzeugung gewonnen, daß ein im lebenden Zustand im Mörser zerriebenes Plasmodium ebensowenig Protoplasma ist, wie eine zu feinem Pulver zerstoßene Taschenuhr noch eine Taschenuhr sein würde[2].« Bütschli bemerkt dazu:

Ich bestreite die Richtigkeit der angeführten Tatsachen keineswegs; dagegen sehr, daß hieraus die Berechtigung folge, das Protoplasma mit einer Taschenuhr zu vergleichen. Denn die Behauptung worauf Reinke diesen Vergleich stützt, daß nämlich »im zerriebenen Plasmodium doch die chemischen Bestandteile des Protoplasmas noch sämtlich vorhanden sind (S. 85), erachte ich nicht nur für unbewiesen, sondern sogar für sehr unwahrscheinlich.«

Neuerdings sind insbesondere Rhumbler und Quincke bemüht, künstlich schaumartige Körper herzustellen, welche in ihrem Verhalten einige Ähnlichkeit mit Amöben zeigen, wie es zuerst von Bütschli geschehen ist.

Bis zu gewissem Grade lassen sich auch die Bewegungserscheinungen der Amöben durch Erzeugung von Kontaktbewegungen künstlich nachahmen.

Solche Bewegungserscheinungen, welche beim Zusammentreffen mischbarer Flüssigkeiten von verschiedener Oberflächenspannung entstehen, die »Kontaktbewegungen«[3] wurden zuerst von Romieu[4] beim Auflösen von Kampfer in Wasser beobachtet. Kleine auf Wasser geworfene Kampferstückchen kamen in rasche Rotation. Romieu faßte die Erscheinungen als elektrische auf, Lichtenberg[5] dagegen meinte, sie seien verursacht durch den Ausfluß einer ätherischen Flüssigkeit, und Venturi[6] schloß sich dieser Ansicht insofern an, indem er darlegte, daß die von dem Kampfer ausgehende Flussigkeit eine Auflösung der Kampfers in Wasser ist, somit die Bewegung des Kampferstückchens als Reaktion der Fortschleuderung von Kampfermolekülen in das Wasser beim Vorgang der Auflösung zu deuten wäre. (Nach heutiger Bezeichnung als Reaktion der Lösungstension.)

Prévost[7] gelangte zu der ähnlichen Ansicht, es handle sich um die Reaktionskraft der von dem Kampfer entweichenden Dämpfe, Carradori[8] dagegen betrachtete sie als Äußerung einer eigentümlichen Anziehungskraft des Wassers, und G. J. Mulder[9] und Dutrochet[10] kehrten wieder zurück zu der alten Auffassung, es handle sich um eine elektrische Wirkung.

Inzwischen hatte man andere, augenscheinlich verwandte Erscheinungen kennen gelernt. Bereits Volta hatte ähnliche Wirkungen erhalten mit Körpern die mit Äther, Benzoe- oder Bernsteinsäure getränkt waren, beim Aufbringen derselben auf Wasser.

Venturi[11] fand, daß schon Annäherung von erhitztem Kampfer oder Äther genügt, um kleine auf Wasser schwimmende Körperchen in Bewegung zu setzen, und Dutrochet[12] stellte Vergleiche an zwischen den auf solche Weise erhaltenen Bewegungen und der Protoplasmabewegung in Zellen, insbesondere bei Chara und im Eidotter beim Auftreten des Furchungsprozesses.

Draparnaud[13] bemerkte die Verdrängung einer dünnen Wasserschicht beim Aufbringen von Alkohol, und Fusinieri[14] suchte diese Erscheinung, ebenso wie die bereits im Altertum bekannte rasche Ausbreitung von Öl auf Wasser, auf welche Franklin (1774) von neuem aufmerksam gemacht hatte, durch eine zwischen den Teilchen der sich ausbreitenden Flüssigkeit wirkende Abstoßungskraft zu erklären.

---

[1] Bütschli, Mechanismus und Vitalismus, Leipzig 1901, S. 78.
[2] J. Reinke und H. Rodewald, Studien über Protoplasma, Berlin 1881, Vorwort S. VII.
[3] Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 271 ff., 1888. Man nennt sie wohl auch Ausbreitungsbewegungen.
[4] Romieu, Mem. de l'Ac. des sciences, Paris 449, 1756.
[5] Lichtenberg, Crells chem. Ann. 2, 215, 1794.
[6] Venturi, Gilberts Ann. 2, 298, 1799.
[7] Prévost, Ann. Chim. 21, 254, 1797.
[8] Carradori, Gilberts Ann. 24, 148, 1806.
[9] Mulder, Pogg. Ann. 39, 503, 1836.
[10] Dutrochet, Compt. rend. 14, 1038, 1842.
[11] Venturi, Gilberts Ann. 2, 308, 1799.
[12] Dutrochet, Compt. rend. 12, 2, 1841.
[13] Draparnaud, Gilberts Ann. 2, 130, 1799.
[14] Fusinieri, Brugnatelli Giorn. 1821.

Der wahre Sachverhalt ist wohl zuerst, wenn auch nicht völlig klar, von Frankenheim[1] erkannt worden, welcher die Erscheinungen mit den Kohäsions- und Adhäsionskräften in Beziehung bringt. Daß die Ursache der Ausbreitung die relativ große Oberflächenspannung des Wassers oder der Flüssigkeit ist, auf welcher die Ausbreitung stattfindet, wurde später von Marangoni[2] klar ausgesprochen, doch wurde diese Vermutung erst durch die Versuche von Lüdtge[3], van der Mensbrugghe[4] und G. Quincke[5] erfolgreich begründet, nachdem durch Laplace[6], Gauß[7], Poisson[8] und F. E. Neumann[9] die nötige weitere Durchbildung der Theorie der Kapillaritätserscheinungen vorangegangen war[10].

Gegen die neue Theorie, welche inzwischen, namentlich infolge der eingehenden Vorarbeiten durch Quincke, allgemeine Aufnahme gefunden hat, wurde nur von P. du Bois-Reymond[11] der Einwand geltend gemacht, die Verschiedenheit der Oberflächenspannung könne höchstens zu einem Gleichgewichtszustand führen, nie zu einer stationären Strömung, wie er sie z. B. erhielt beim ständigen Auffließen von Alkohol auf Öl.

Dieser Einwand ist indes nicht haltbar, wie man leicht erkennt, wenn man sich die Ausbreitung und Verdampfung, bezw. Auflösung der strömenden Flüssigkeit in rasch aufeinander folgenden kurzen Intervallen stattfindend denkt. Die Bewegungsenergie der Strömung entspringt allerdings aus der verschwindenden potentiellen Oberflächenenergie, aber diese bildet sich immer fort in gleichem Maße, wie sie verloren geht beim Verdampfen des Alkohols von neuem, und die Bewegung entsteht auf Kosten von Wärme, wie alle Bewegung, welche durch Verdampfung oder reine Diffusion erhalten wird.

Einen besonders interessanten Fall solcher stationärer Ausbreitung hatte bereits früher E. H. Weber[12] beobachtet, ohne ihn aber als solchen zu erkennen. Er erhielt nämlich bei Herstellung mikroskopischer Harzniederschläge kontinuierliche oder pulsierende Strömungen von Alkohol gegen die im Wasser verteilten Luftblasen. Seine Vermutung, es möchten dabei elektrische Kräfte tätig sein, fand er bei näherer Prüfung nicht bestätigt.

Durch Untersuchungen über das Wachstum der Kristalle wurde ich später ebenfalls auf diese, lange Zeit nicht weiter beachteten Strömungen, aufmerksam und deutete sie (wohl zuerst) als Wirkungen der Oberflächenspannung[13].

Schon vor längerer Zeit habe ich auch Versuche ausgeführt, durch Verwendung zäher, schleimiger Flüssigkeiten die Bewegungen derart zu verzögern, daß sie mit den bekannten Protoplasmaströmungen bei Organismen vergleichbar wurden, um hierdurch die Verwandtschaft beider Erscheinungen näher prüfen zu können[14].

Weit eingehender hat sich mit derartigen Studien Quincke[15] befaßt, und es gelang ihm, durch Zusammenbringen von Eiweiß, fetten Ölen und Wasser Gebilde zu erhalten, welche in ihren spontanen Bewegungen größte Ähnlichkeit mit Amöben und anderen lebenden Protoplasmagebilden zeigten.

Quincke glaubte auch, die sonderbaren, von Virchow[16] entdeckten Myelinbildungen, welche z. B. beim Zusammenbringen von ölsäurehaltiger Seife mit Wasser auftreten und große Ähnlichkeit mit wachsenden organischen Zellen zeigen[17], auf dieselbe Ursache zurückführen zu können, und hat in einer neueren sehr eingehenden Arbeit

---

[1] Frankenheim, Cohäsionslehre 3, 142, 1835.

[2] Marangoni (1865), Bericht in Pogg. Ann. 143, 337, 1871.

[3] R. Lüdtge, Pogg. Ann. 137, 362, 1869.

[4] van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. 138, 323, 1869.

[5] G. Quincke, Pogg. Ann. 139, 58, 1870.

[6] Laplace, Mécanique céleste 10, Supplement 1805.

[7] Gauß, Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii. Göttingen 1830.

[8] Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris 1831.

[9] F. E. Neumann in der Dissertation von P. du Bois-Reymond, De aequilibrio fluidorum, Berlin 1859.

[10] Weitere Literatur gibt N. Quint, Inaug.-Diss. Amsterdam 1888.

[11] P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. 139, 273, 1870. Van der Mensbrugghe nimmt eine abstoßende Kraft an. Siehe S. 260.

[12] E. H. Weber, Pogg. Ann. 94, 447, 1855.

[13] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 467, 1877. Eine die Strömung von gefärbtem Alkohol gegen eine Luftblase in Wasser darstellende Zeichnung habe ich gelegentlich der Naturforscherversammlung in Berlin (1886) demonstriert. Weiteres vgl. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 271, 1888; G. Quincke, Wied. Ann. 35, 580, 1888 und Henri Rénard, Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide, Revue générale des Sciences pures et appliquées 23, 1266 et 1309, 1900.

[14] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 10, 12 u. 14, 1885 und Molekularphysik 2, 499, 1889.

[15] G. Quincke, Pflügers Arch. f. Physiologie 19, 129, 1879 und Wied. Ann. 35, 627, 1888.

[16] Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik 1, 522, 1888 und Quincke, Wied. Ann. 53, 592, 1894. Brücke, Sitzber. Wien. Akad. 79. III, 267, 1879, beobachtete Myelinformen bei der Mischung von Seifenwasser mit Cholesterin. Nach Eindampfen der Mischung und Benetzen des Rückstandes mit Wasser erscheinen dieselben aufs neue.

[17] Die Ähnlichkeit tritt namentlich darin hervor, daß dieselben (nach Quinckes Ansicht) durch Intussuszeption wachsen, ebenso wie Organismen, nicht durch Apposition wie Kristalle.

auf Grund zahlreicher Versuche diese Ansicht im einzelnen näher dargelegt und begründet. In dieser Arbeit findet sich nachfolgende Stelle[1]:

»Die an den sogenannten ‚fließenden Kristallen' von O. Lehmann beobachteten Erscheinungen sind analog den bei Myelinformen und Ölschäumen auftretenden Erscheinungen und erklären sich durch geringe Mengen ölartiger Flüssigkeit, die sich in der erkaltenden Flüssigkeit abscheidet«.

Ich habe, um den Widerspruch aufzuklären, Quinckes Versuche wiederholt, wobei sich herausstellte, daß die Myelinformen nichts anderes sind, als fließende Kristalle, welche durch die Differenzen der Oberflächenspannung an verschiedenen Stellen zu jenen eigentümlichen, an organische Formen erinnernde Gebilden verzerrt wurden, die Veranlassung wurden, ihnen besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Die Sache liegt also gerade umgekehrt, die flüssigen Kristalle sind keine Myelinbildungen und diese keine Niederschlagsmembranen[2]. Die Figg. 468 und 469 zeigen von mir beobachte Formen. (Molekularphysik I, 522, 1888.)

Nach Quincke entstehen die Myelinformen dadurch, daß (starre) Seifenkristalle[3] von einer dünnen Ölsäurehaut umschlossen werden, durch welche Wasser hindurchdiffundiert, so daß das Volumen des Inhalts zunimmt, und die Ölsäureblase unter Auflösung der eingeschlossenen Kristalle beständig wächst und sich unter Umständen zu einer zylindrischen Röhre ausdehnt. Letzteres geschieht dann, wenn sich die durch Auflösen der Seifenkristalle im Inneren entstehende Seifenlösung an der äußeren Grenze der Ölsäurehaut gegen Wasser ausbreitet, wozu notwendig ist, daß die Seifenlösung die Ölsäurehaut durchdringt.

Bei meinen eigenen Versuchen beobachtete ich folgendes:

Bringt man unter einem uhrglasförmigen Deckglas einen Tropfen Ölsäure (zweckmäßig mit roter Fettfarbe gefärbt) zusammen mit schwacher Seifenlösung (ölsaurem Kali) einerseits und Wasser andererseits, so entstehen lebhafte Kontaktbewegungen; der Rand des Ölsäuretropfens erhält starke Einbuchtungen, in welchen Wirbelbewegungen mit solcher Heftigkeit auftreten, daß die zwischen zwei solchen Einbuchtungen liegende Ölsäuremasse, Fig. 470, schließlich abgeschnürt wird und als rundes Tröpfchen, welches sich allmählich mit einer Seifenhaut umkleidet, selbständig weiterwandert. So löst sich ein Tröpfchen nach dem anderen ab, und diese Tröpfchen können, der Seifenhaut wegen, sich nicht wieder vereinigen. Die ursprünglich zusammenhängende Ölsäuremasse verwandelt sich also in ein Aggregat getrennter kleiner Tröpfchen — in eine Emulsion[4].





Fig. 468.



Fig. 469.



Fig. 470.

Diese Erscheinung kann man im Sinne Quinckes bezeichnen als »freiwillige Bildung von Blasen und Schaum durch ölsaure Salze«. Sie ist aber wohl zu unterscheiden von der »Myelinbildung«, obschon in diesem Falle häufig scheinbar kugelförmige Tröpfchen mit flüssigem Inhalt entstehen, welche mit einer Seifenmembran umgeben sind. In Wirklichkeit ist der Inhalt dieser Myelinkugeln stets von sirup- oder gallertartiger Konsistenz, und sie werden nicht durch heftige Strömungen erzeugt und abgestoßen, sondern bilden sich in vollkommener Ruhe.

[1] G. Quincke, Wied. Ann. 53, 632, 1894. Ähnlich hatte sich schon H. Ambronn, Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. 425, 1890 ausgesprochen, auf Grund seiner Versuche bei Lecithin.

Da nun bei meinen Versuchen mit Cholesterylbenzoat nur vollkommen klare einheitliche Kristalle benutzt wurden, welche zwischen möglichst reinen Glasplatten geschmolzen wurden und beim Erstarren wieder bei einem bestimmten Temperaturpunkt vollständig zu einer ununterbrochenen klar durchsichtigen Kristallmasse erstarrten, so war die Anwesenheit einer »ölartigen Flüssigkeit« welche Quincke vermutet, ausgeschlossen, auch wäre eine solche ganz unfähig gewesen, Myelinformen hervorzubringen, zu deren Bildung, wie allen Ausbreitungserscheinungen, notwendig drei Flüssigkeiten gehören.

Auch bei meinen Versuchen mit ölsaurem Ammoniak konnten ölige Überzüge nicht entstehen, da als Lösungsmittel Alkohol, Mandelöl usw. benutzt wurden, in welchen sich ölige Überzüge aufgelöst hatten.

[2] Siehe auch A. Müller, Die Theorie der Kolloide, Leipzig 1903, S. 39.

[3] Quincke, Wied. Ann. 53, 630, 1894.

[4] Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 43, 516, 1891.

Bringt man — wieder unter uhrglasförmigem Deckglas — einen Tropfen Wasser, einen Tropfen Ölsäure, welche durch rote Fettfarbe dunkelrot gefärbt ist, und etwas ölsaures Kali (welches nach S. 49 auch Farbe aufnehmen kann) zusammen, so beobachtet man da, wo sich die drei Körper berühren, folgendes:

Die rote Oxalsäure dringt zunächst, wie in Fig. 471 angedeutet ist, langsam in die Seife, d. h. in den Zwischenraum zwischen derselben und den einschließenden Glasplatten ein, so daß nach einiger Zeit die Färbung etwa bis zur Grenze des punktierten Gebietes (Fig. 471) vorgedrungen ist. Überall wo sich diese gefärbte, d. h. mit Ölsäure überzogene Seife mit Wasser in Kontakt befindet, sieht man Myelinformen hervorwachsen, während an der ölsäurefreien Seifenoberfläche solche nicht entstehen.

Daß auch die Myelinformen selbst mit einer Ölsäureschicht überzogen sind, erkennt man aus ihrer roten Färbung, sowie daran, daß bei Zusatz von Alkohol zum Wasser, welcher die dünne Ölsäurehaut auflöst, das Wachstum der Myelinformen bald aufhört, und deren Oberfläche nicht mehr glatt, sondern korrodiert erscheint. Beim Erwärmen wird die Oberfläche der Myelinformen ebenfalls korrodiert, und die Ölsäurehaut zieht sich in zahlreiche kleine Tröpfchen zusammen. Vielleicht dringt oberflächlich auch Ölsäure wie die Farbe in die Kristalle ein.

Daß das Innere der Myelinformen frei von Ölsäure ist und nur Seife enthält, erkennt man, wenn man einen Tropfen ungefärbter Ölsäure darüber fließen läßt, wobei sie von dieser benetzt werden und nun, sich allmählich auflösend, mit korrodierter Oberfläche ebenso erscheinen, wie gleichgeformte Stückchen ölsauren Kalis, welche man in die Ölsäure hineinbringt.

Ist somit zuzugeben, daß die Myelinformen mit einer dünnen Ölsäureschicht bedeckt sind, und daß diese Hülle zu ihrer Entstehung durchaus notwendig ist, so erscheint es doch ganz unzulässig, die Gebilde als »Ölsäureblasen« zu bezeichnen mit mehr oder minder wässerigem Inhalt, dessen Volumen durch Diffusion von Wasser durch die Ölsäure hindurch vergrößert werden soll. Der Inhalt ist vielmehr von gallertartiger Konsistenz und bleibt es, wie große Dimensionen die Gebilde auch annehmen mögen. Eine allmähliche Verdünnung durch Wasser kann nicht nachgewiesen werden, wenigstens nicht eine so beträchtliche, daß die Volumenvermehrung des Seifenkörpers der Myelinformen als Ursache ihres Wachstums betrachtet werden könnte.

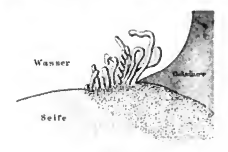


Fig. 471.





Fig. 472.

Fig. 473.

Die Fig. 472*a* zeigt ein durch Methylenblau dunkelblau gefärbtes Myelingebilde mit blasserer Hülle, welche an der knopfförmigen Verdickung geplatzt ist. Fig. 472*b* zeigt dasselbe Gebilde, nachdem es durch Verschieben des Deckglases in die Länge gezogen wurde. Die farblose Hülle ist offenbar nicht eine flüssige Ölsäurehaut, sondern eine minder stark gefärbte feste Seifenmasse, welche sich um die stärker gefärbte herumgelagert hat. Man kann ein solches Gebilde durch Hin- und Herschieben oder Drücken des Deckglases zu einem langen Faden ausziehen oder zu einem kurzen dicken Körper zusammenstauchen (Fig. 479) oder auch Fäden daraus herausziehen (Fig. 480); nach Aufhören der Kraftwirkung kehrt es, wenn die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde, immer wieder in seine anfängliche Form zurück, und wurde es zerrissen, so platzt es nicht etwa, indem es einen flüssigen Inhalt entläßt, sondern reißt auf wie ein fester Körper, der nur alsbald sich abrundet und myelinartige Fortsätze treibt, wie das ursprüngliche Gebilde.

Im polarisierten Lichte erkennt man, daß die Auslöschungsrichtungen ebenso wie bei Luftblasen in ölsaurem Ammoniak überall der Randkurve entsprechen, d. h. parallel und senkrecht dazu sind.

Wie ist nun aber ein Wachstum der Myelinformen möglich, da der Stoff hierfür nicht aus dem umgebenden Wasser kommen kann?

Die Lösung dieser Frage erhält man, wenn man das Präparat von neuem betrachtet, nachdem die Seife an der Grenze gegen Wasser durch Ausbreitung der dunkelroten Ölsäure auf größere Ausdehnung dunkelrote Farbe angenommen hat, und die Bildung der Myelinformen weiter fortgeschritten ist. Dieselbe findet nicht ganz gleichmäßig statt, sondern einzelne Stellen erscheinen bevorzugt, und dort bilden sich wirre Knäuel von vielfach gewundenen und

gedrehten Seifenfäden und anders geformte Myelinbildungen (Fig. 477), welche nach außen hin stark rot gefärbt sind, dagegen da, wo sie aus der dunkelroten Seifenrinde hervorbrechen, fast farblos erscheinen. Das Material zur Bildung der Myelinformen stammt also aus dem ungefärbten Inneren des Seifenkörpers, sie werden aus der Seife gewissermaßen herausgedrückt, wie Würste aus einer Wurstmaschine. Durch Erwärmen kann man das Herauspressen etwas beschleunigen, beim Abkühlen werden sie aber alsdann zunächst wieder etwas zurückgesaugt.

Welches ist nun die treibende Kraft? Offenbar kann es sich nur um Wirkungen der Oberflächenspannung handeln[1], und wir werden deshalb zweckmäßig nach ähnlichen Wirkungen der Oberflächenspannung Umschau halten. In einer früheren Arbeit[2] habe ich mehrere Beispiele dieser Art beschrieben.

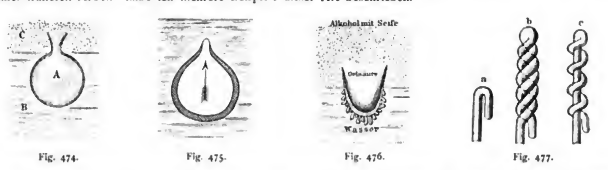


Fig. 474. Fig. 475. Fig. 476. Fig. 477.

Läßt man einen Tropfen einer Flüssigkeit A, welche nicht mit der Flüssigkeit B, wohl aber mit der Flüssigkeit C mischbar ist, die selbst wieder sich mit der Flüssigkeit B mischen kann, durch die diffuse Grenze zwischen den Flüssigkeiten B und C hindurchwandern (Fig. 474), so sieht man, den Tropfen plötzlich, sobald er diese Grenze erreicht, gewissermaßen nach der Seite von C hin explodieren, als ob er in eine gespannte elastische Membran eingeschlossen wäre, welche da, wo sie mit C in Berührung kam, ein Loch erhalten hat.

Die Wirkung ist wohl am einfachsten aufzufassen als Wirkung des »Binnendruckes«, welcher bedingt ist durch die Molekularkräfte an der Oberfläche des Tropfens, d. h. an der Grenze gegen die Flüssigkeit B, und an der Berührungsstelle verschwindet, sobald er in die Flüssigkeit C eintritt[3].

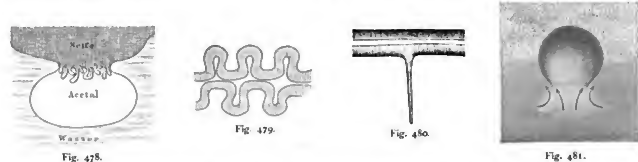


Fig. 478. Fig. 479. Fig. 480. Fig. 481.

Die Moleküle des Tropfens, welche zuvor durch den Binnendruck zusammengehalten waren, verbreiten sich nun vermöge der ihnen innewohnenden kinetischen Energie (des osmotischen Druckes) mit großer Kraft in die Zwischenräume zwischen den Molekülen C und würden sich mit größter Schnelligkeit in dem ganzen von der Flüssigkeit C erfüllten Raume ausbreiten (ähnlich wie die Verbrennungsgase eines explodierenden Körpers), wenn sie nicht durch die überaus große Reibung an den Molekülen der Flüssigkeit C, welche sich mit gleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung in den Tropfen A hineinstürzen, behindert würden. Infolge dieser gegenseitigen Reibung erfolgt die Mischung nur langsam — es tritt Diffusion ein und Kontaktbewegung, wie Fig. 481 andeutet.

Im Falle die Flüssigkeit A mit C nur beschränkt mischbar ist, wird der Tropfen mehr oder minder verzweigte Fortsätze in C hineintreiben.

---

[1] van der Mensbrugghe, Congrès international de Physique réuni à Paris I, 508, 1900, erklärt die Bildung der Myelinformen dadurch, daß an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten, falls eine chemische Wirkung eintritt, nicht eine Oberflächenspannung herrscht, sondern im Gegenteil ein Ausdehnungsbestreben, also eine Abstoßung zwischen den Molekülen.

[2] O. Lehmann, Halbbegrenzte Tropfen, Wied. Ann. 43, 516, 1891.

[3] Natürlich bleibt nach dem Gesetz der gleichmäßigen Fortpflanzung des Drucks derjenige Binnendruck bestehen, der von der freien Oberfläche der Flüssigkeiten B und C herrührt.

Ersetzen wir den Tropfen *A* durch eine sehr zähe Flüssigkeit, z. B. Sirup oder einen sehr weichen festen Körper (oder einem Brei von mehreren Körpern von festem Aggregatzustand, zu dessen dauernder Deformation bereits die geringe Kraft der Oberflächenspannung zureicht), so werden wir eine entsprechende Gestaltsänderung bemerken, sobald er die Grenze zwischen *B* und *C* erreicht, er wird Myelinformen bilden.

Ein solcher Körper ist die Kaliseife, das ölsaure Kali. Bringen wir dasselbe unter dem Mikroskop mit einem in Wasser suspendierten Tropfen Ölsäure in Berührung — was am einfachsten mit den bei der Myelinbildung entstehenden dünnen Seifenfäden zu erreichen ist —, so beobachten wir, daß dieser weiche Körper sich ganz wie eine Flüssigkeit von weit geringerer Oberflächenspannung als Ölsäure sich an dieser auszubreiten sucht und stark auseinandergezerrt wird, somit jedenfalls kleinere Oberflächenspannung besitzt als Ölsäure.

Befindet sich also ein mit Ölsäure nahezu vollständig umhülltes Stück Seife in Wasser, so wird es durch die Oberflächenspannung der umhüllenden Ölsäure an deren Grenze gegen das Wasser so stark zusammengedrückt, daß es an der Stelle, wo dieser Druck nicht wirkt, in Form eines zylindrischen Fadens, als Myelinform herausgepreßt wird (Fig. 475). Diese Wirkung wird auch dann noch eintreten müssen, wenn die Oberflächenspannung zwischen Ölsäure und Seife nicht geradezu Null, sondern nur sehr viel kleiner ist als diejenige zwischen Ölsäure und Wasser, sie würde aber unmöglich werden, wenn Ölsäure gegen Seife und Wasser die gleiche Oberflächenspannung hätte.

Die Fig. 476 zeigt z. B. einen halbbegrenzten, d. h. auf einer Seite offenen Ölsäuretropfen, welcher sich an der diffusen Grenze einer alkoholischen Seifenlösung mit Wasser befindet. Durch Ausbreitung der Seifenlösung an der Oberfläche der Ölsäure (Fig. 470) und Entziehung des Alkohols durch das Wasser hat sich dort eine Seifenrinde gebildet, in deren Poren sich Ölsäure hineinzieht und dadurch die Bildung von Myelinformen in das Wasser hinein verursacht.

Das Herausquetschen der Seifenfäden aus einer Öffnung von bestimmter Größe erklärt sehr gut die oft merkwürdig gleichmäßige zylindrische Form selbst sehr langer Fäden, welche bei Annahme der Quinckeschen Auffassung vom Hineindiffundieren von Wasser in die Seife und dadurch bewirkte Volumenzunahme ganz unverständlich wäre.

Es wird auch verständlich, weshalb häufig die Fäden zu einer doppelgängigen Spirale (Fig. 469) verdreht sind.

Hat sich beispielsweise durch eine Strömung im Wasser das Ende eines Fadens, wie Fig. 477 a zeigt, hakenförmig umgebogen, so wird die Kontaktbewegung in der Seife an der Biegung, welche nunmehr statt der Spitze Vegetationspunkt geworden ist, nicht mehr ringsum gleichmäßig erfolgen, sondern auf der Außenseite stärker, so daß sich hier die Fäden stärker strecken müssen als an der inneren Seite. Die naturgemäße Folge ist eine Neigung zur Krümmung, welche nur dadurch befriedigt werden kann, daß sich die beiden aneinanderliegenden Teile des Fadens spiralförmig umeinander verdrehen, entweder bei vollkommener Symmetrie wie Fig. 477 b zeigt oder bei weniger vollkommener wie Fig. 477 c.

Hiermit erscheinen alle Unklarheiten bezüglich der Myelinbildung beseitigt. Man wird auch die Erklärung dazu benutzen können, bessere Methoden zur Erzeugung der Gebilde aufzusuchen als bisher bekannt sind. Es wird zweckmäßig sein, die Deformation der Seife durch möglichste Verdünnung derselben und durch Verminderung der Oberflächenspannung gegen die Ölsäure zu erleichtern. Ich erreichte dies durch einen Zusatz von Alkohol. Die Ölsäure und den zur Sichtbarmachung der Formen geeigneten Farbstoff wird man, wie bereits Quincke getan, zweckmäßig der Seife selbst beimischen. In der Tat erhielt ich sehr schöne und große Myelinformen, als eine Mischung von Kaliseife, Ölsäure, Alkohol und roter Fettfarbe in blaugefärbtes Wasser eingetragen wurde. Auch Terpentinöl an Stelle des Alkohols war von gutem Einfluß.

Daß die Bildung der Myelinformen nicht eine spezifische Wirkung der Ölsäurehaut ist, kann man leicht daran erkennen, daß die Myelinformen auch auftreten können in Flüssigkeiten, in welchen Ölsäure sehr leicht löslich ist, so daß ein dünner Überzug derselben auf den Seifenfäden ganz undenkbar ist. Dasselbe ergibt sich daraus, daß sich die Fäden besonders gut beim Erwärmen bilden, wodurch die Auflösung der Ölsäure nur beschleunigt werden müßte, und zwar selbst dann noch, wenn auch die Seifenfäden selbst sich aufzulösen beginnen und deshalb an Dicke rasch abnehmen, ferner auch daraus, daß auch ganz andere Flüssigkeiten verwendet werden können.

Wurde beispielsweise ein Tropfen Azetal an die Grenze von Kaliseife (ohne Ölsäure) und Wasser gebracht, Fig. 478, so sah man alsbald eine lebhafte Entwicklung von Myelinformen in das Azetal hinein. Dasselbe war der Fall bei Ersetzung des Azetals durch mineralisches Maschinenschmieröl, Petroleum, Olivenöl, Xylol, Ligroin, Essigäther, Benzol, Schwefeläther, Chloroform u. dgl. Bei manchen Flüssigkeiten wie Monobromnaphthalin, Zimtsaureäthyläther, Mandelöl, Anilin, Zimtöl usw. wurden Myelinformen (von kugelförmiger Gestalt) nur beim Erwärmen erhalten. Mit Lavendelöl, Kaprylalkohol, Propylalkohol, Glyzerin, Azeton usw. entstanden keine Myelinformen.

Offenbar ist in diesen Fällen von Myelinbildung die Wirkung der Ölsäure ersetzt durch die Wirkung der die gallertartige Seife bekleidenden Seifenlösung, welche gegen ölartige Flüssigkeiten genügende Oberflächenspannung

besitzt, um den erforderlichen Druck auf die Seife auszuüben, während diese selbst nur sehr geringe Spannung an ihrer Grenze gegen das Öl diesem Drucke entgegenzusetzen vermag.

Quincke hat in neuester Zeit eine Menge von Beobachtungen über Bildung sogenannter künstlicher Zellen, Kieselsäurevegetationen usw. ausgeführt, die mit der Bildung der Myelinformen mehr oder weniger in Beziehung stehen, und scheint auch jetzt noch die fließenden Kristalle für schaumartige Gebilde ähnlicher Art zu halten, indem er sagt[1]: »Kieselsäurelösung wird in ähnlicher Weise trübe, wie geschmolzenes Benzoylcholesteryl, welches zwischen 155 und 159° eine milchige Flüssigkeit bildet.« Die Unhaltbarkeit dieser Auffassung dürfte im vorhergehenden genügend dargetan sein, dagegen scheint mir die Untersuchung solcher Vegetationen und Schaumgebilde aus fließenden und flüssigen Kristallen zur Aufklärung der Natur des Protoplasmas entschieden von Bedeutung.

Noch mehr Interesse würden diese Versuche gewinnen, wenn sie angestellt werden könnten mit eiweiß- und zuckerartigen Körpern, besonders nachdem durch die Erfolge Emil Fischers und anderer Chemiker[2] unsere Kenntnis der Konstitution dieser Körper ungeahnte Fortschritte gemacht hat. Wenn es auf solche Weise gelingen sollte, ein dem Protoplasma äußerlich ähnliches Gebilde zu erhalten, so wäre man allerdings immer noch weit davon entfernt ein wirkliches Analogon der Lebewesen gefunden zu haben. Roux[3] sagt:

»Das Anorganische wird nur durch die äußeren Bedingungen erhalten und hört mit dem Wechsel derselben sofort in seiner bisherigen Natur auf. Gebilde, die im Gegensatze dazu bei diesem Wechsel sich selber erhalten sollen, wie die Organismen, müssen sich selber zu regulieren vermögen, um bestehen zu können, und dies weiterhin auch deshalb, weil ihre sonstigen Eigenschaften zu komplizierte sind, um, einmal zerstört, in kürze wieder von neuem durch Zufälligkeit angelegt und dann zu höheren Graden gezüchtet werden zu können. Wenn ein solches Gebilde im Wechsel der Verhältnisse gleichmäßig fortgehen will, geht es einfach zugrunde. Das ist nichts Neues, im Gegenteil eine nur zu bekannte, zu oft erfahrene Tatsache; und es gilt ebenso für die Teile, wie für das Ganze; wie alle Grundbedingungen und Grundeigenschaften in gleicher Weise für die Teile wie für die Ganzen zutreffen, denn das Ganze besteht bloß aus den Teilen. Jedes muß sich an die Verhältnisse anpassen können, und das ist bloß möglich durch die »Selbstregulation«, indem die geänderten Verhältnisse andere dem Ganzen nützliche Funktionsgrade auslösen.

An anderer Stelle äußert sich Roux[4]:

»Die Häufung dieser »Selbstregulationen« in dem Vollzug aller Leistungen und die wenigstens zeitweilige Überkompensation in dem Ersatz des Verbrauchten bei den Leistungen der Organismen und die Ausbildung dieser beiden Fähigkeiten bis zur höchsten Nützlichkeit für die Selbsterhaltung, somit die momentane, »rein funktionelle« und die dauernde »morphologische funktionelle Anpassung« bilden neben der Assimilation als Grundeigenschaft die wesentlichsten Charakteristika alles Lebenden. Von den verschiedenen »Leistungen« der Organismen kommen einige jedem Lebewesen mindestens temporär zu, die Reflexbewegung (respektive die scheinbare Selbstbewegung) und die Selbstteilung; diese speziellen Leistungen dürfen also auch mit zum Wesen des Organischen gerechnet werden. Von einer anderen Art von Leistungen, den seelischen Funktionen, ist ihr allgemeines Vorkommen noch nicht nachgewiesen, daher sie vorläufig nicht zum Wesen des Organischen gerechnet werden können; umgekehrt ist aber diese Funktion, wo sie vorkommt, als die höchste organische Leistung aufzufassen«[5].

Sollte sich nun auch das erstrebte Ziel, die Klarlegung des Unterschiedes zwischen belebter und toter Materie nicht erreichen lassen, so ist doch, wie die vorliegende Zusammenstellung erkennen läßt, manches gewonnen durch Klarstellung der physikalischen Begriffe und Erkenntnis neuer Tatsachen, wozu andere Methoden nicht geführt haben und auch ihrer Natur nach nicht führen konnten; insbesondere ist durch die Aufdeckung der flüssigen Kristalle eine ganz neue Kraft in Flüssigkeiten, die molekulare Richtkraft gefunden worden, deren Existenz man aus den bisher bekannten Tatsachen nicht erschließen konnte. Eine technische Verwertung dieser Kraft erscheint natürlich zunächst völlig ausgeschlossen, im übrigen durchaus nicht undenkbar. Die Tatsache, daß Organismen als sehr vollkommene thermodynamische Maschinen zu betrachten sind[6], weist daraufhin, daß Maschinen nicht notwendig

[1] Quincke, Drud. Ann. 9. 1038, 1902; 13, 234. 1904. Vgl. auch S. 130.

[2] Siehe Hofmeister, Naturw. Rundsch. 18, 529, 545, 1903.

[3] Roux, Arch. f. Entwicklungsmechanik der Organismen 13, 621, 1902.

[4] Roux, Über die Selbstregulation der Lebewesen, Arch. f. Entwicklungsmechanik der Organismen 8, 620, 1902.

[5] Eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der Entwicklungsmechanik gibt Otto Maaß, Einführung in die experimentelle Entwicklungsgeschichte, Wiesbaden 1902.

[6] Vgl. Schreber, Der Mensch als kalorische Maschine, Beibl. 27, 39, 1901. Bei Berechnung des Wirkungsgrades ist zu berücksichtigen, daß sich chemische Energie (z. B. in einem galvanischen Element) vollkommen in mechanische umsetzen läßt, falls sie nicht zuvor in Wärme verwandelt wird. Im letzteren Fall kann nur ein kleiner Teil entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Mechanik in Form von Arbeit erhalten werden. Ob bei der Muskeltätigkeit eine direkte oder indirekte Umwandlung der chemischen Energie stattfindet, ist noch nicht klargestellt.

aus Stahl und Eisen bestehen müssen, und ich habe deshalb gelegentlich[1] die Vermutung ausgesprochen, es könnte vielleicht einmal gelingen, an Stelle der jetzigen wesentlich auf die Wirkung der Dampfmaschine gegründeten Maschinentechnik eine andere zu setzen, die mit weichen und halbflüssigen Stoffen nicht nur gleichen, sondern sogar noch besseren Wirkungsgrad erzielt als Dampfmaschinen, Pflanzen und Tiere.

In wissenschaftlicher Hinsicht erscheint jene Kraft schon aus dem Grunde von sehr wesentlicher Bedeutung, als sie vermutlich in Zusammenhang steht mit Kräften, welche bei elektrischen Erscheinungen auftreten, also in das Gebiet der »Physik des Äthers« gehören, speziell mit den Kräften bei bewegten Elektronen, als welche sowohl die überaus merkwürdigen Kathodenstrahlen, wie auch jene noch völlig rätselhaften neuen Strahlen aufgefaßt werden, die von radioaktiven Substanzen ausgehen.

---

[1] O. Lehmann, Physik und Politik, Rektoratsrede, Karlsruhe, Braunsche Hofbuchdruckerei 1901, S. 3.

Nachtrag.

Ionenwanderung in Kristallen und einseitige elektrische Ströme.

Die auf S. 173 besprochene und durch Fig. 443 erläuterte Wanderung der Ionen in geschmolzenem und regulärem Jodsilber muß sich, wenn man die hervorgehobene Schwierigkeit bezüglich der Messung der Stromstärke beseitigen will, in anderer Weise vollziehen als durch jene Figur dargestellt ist. Man denke sich einen Stab von regulär kristallisiertem Jodsilber in der Nähe einer Magnetnadel aufgestellt und nun Strom von *i*-Ampère Stärke hindurchgeleitet, so heißt das nach der Definition der Stromstärke[1], daß pro Sekunde *i*-Coulomb positiver Elektrizität verbunden mit Silberionen die Anode verlassen und in die Kathode eintreten. Denkt man sich diese Ionen perlschnurartig aneinander gereiht und durch die kristallinische Jodsilbermasse mit entsprechender Geschwindigkeit hindurchgezogen, so müssen sie als konvektiv bewegte Elektrizitätsteilchen auf die Magnetpole der Nadel Kräfte ausüben und eine Ablenkung hervorrufen, wie sie eben einem Strom von *i*-Ampère Stärke entspricht.

Ersetzt man nun den Jodsilberstab durch eine mit geschmolzenem Jodsilber gefüllte Glasröhre und leitet ebenfalls einen Strom von *i*-Ampère hindurch, so muß der Ausschlag der Magnetnadel selbstverständlich derselbe sein. In diesem Fall hat man aber zwei in entgegengesetzter Richtung sich verschiebende Ionenreihen, eine Reihe von Silberionen, welche von der Anode ausgeht und derselben positive Elektrizität entzieht, und die sich entgegengesetzt bewegende Reihe von Jodionen, welche negative Elektrizität an die Anode abgeben. Nach Definition der Stromstärke muß der gesamte Verlust der Anode an positiver Elektrizität wieder wie im vorigen Fall *i*-Coulomb pro Sekunde betragen. Somit muß, da ein Teil der positiven Ladung durch die ankommenden negativen Ionen zerstört wird, die Geschwindigkeit, mit der die Silberionen ausgesandt werden, eine entsprechend kleinere sein.

Nach W. Kohlrausch[2] ist das Leitungsvermögen des flüssigen Jodsilbers genau gleich dem des regulär kristallisierten[3].

Somit ist anzunehmen, daß die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Silber- und der Jodionen gleich der Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen im regulär kristallisierten festen Jodsilber sein muß. Kann man annehmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in geschmolzenem Jodsilber dieselben sind, wie in sehr verdünnten Lösungen, d. h. bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt pro cm für Silberionen 1,66 und für Jodionen 2,19 cm pro Stunde, so würden demnach die Silberionen im festen regulären Jodsilber bei gleichem Spannungsgefälle 3,85 cm pro Stunde zurücklegen müssen.

Ob sich unter diesen Annahmen die tatsächlich beobachtete Verschiebung der Grenzflächen zwischen festem und geschmolzenem Jodsilber erklären läßt, müßte durch genauere Messungen näher untersucht werden[4]. Jedenfalls zeigt die Erscheinung sehr deutlich, daß bei einem Strome von *i*-Ampère sich *i*-Coulomb positiver Elektrizität pro

---

[1] Siehe E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, Vorlesungen über die Maxwellsche Theorie. Leipzig 1900, S. Hirzel. S. 121.

[2] W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 648, 1882.

[3] Derselbe sagt l. c. S. 654: »Jodsilber ändert seinen Widerstand beim Erstarren (540°) absolut nicht, sondern zeigt ein rapides Anwachsen desselben erst bei derjenigen Temperatur (145°), bei der es aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand übergeht.« Daß es sich hierbei nicht um einen amorphen Zustand handelt, wurde bereits auf Seite 24 erörtert.

[4] Vielleicht kommt auch der Peltier-Effekt (thermoelektrische Erwärmung und Abkühlung) in Betracht.

Sekunde durch jeden Querschnitt bewegen, nicht in dem Sinne, daß gleichzeitig eine ebenso große Menge negativer Elektrizität im entgegengesetzten Sinn sich bewegt, wie man sich häufig vorstellt auf Grund des Franklinschen Satzes, daß jede Elektrizitätsquelle stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität in derselben Zeit erzeugt, sondern daß jene i-Coulomb entweder positive Elektrizität sein können, die sich von der Anode zur Kathode bewegt, oder negative, die von der Kathode zur Anode strömt, oder auch teilweise positive, teilweise entgegengesetzt bewegte negative Elektrizität.

Denkt man sich beispielsweise in einem ringförmigen Leiter aus regulärem Jodsilber an irgend einer Stelle eine elektromotorische Kraft auftretend, etwa infolge der Annäherung eines Magnetstabes, so wird diese nur die Silberionen in einer Richtung in Bewegung versetzen[1], während die Jodionen stehen bleiben. Nichtsdestoweniger wird Annäherung eines Magnetpols an einen Stab aus regulärem Jodsilber, eben weil bei Verschiebung der Silberionen die äquivalente Menge Jodionen zurückbleibt, ebenso so starke positive Spannung an einem, wie negative am anderen Ende hervorrufen, so daß das Franklinsche Gesetz erfüllt ist.

Entladet man eine Leydener Flasche durch einen metallischen Auslader, so strömt von der positiven Belegung die Hälfte der Elektrizität zur negativen, der Rest wird neutralisiert durch die von der negativen Belegung herkommende Hälfte der entgegengesetzten Ladung. Benutzt man zum gleichen Versuche einen Entlader aus regulärem Jodsilber, so strömt aus der positiven Belegung die gesamte Ladung bis zur negativen und neutralisiert die dort vorhandene Elektrizitätsmenge. Würde man eine mit geschmolzenem Jodsilber gefüllte Glasröhre als Entlader benutzen, so würde nur etwa ein Drittel der positiven Ladung von der Anode verbunden mit Silberionen abströmen, der Rest würde neutralisiert werden durch die von der anderen Seite kommende negative Elektrizität.

Wäre die oben gemachte Annahme der Identität der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im geschmolzenen Jodsilber und in Lösungen zutreffend, sowie das über die Wanderungsgeschwindigkeit im festen Jodsilber Gesagte, so könnte man daraus ein Maß für den Dissoziationsgrad des regulär kristallisierten Jodsilbers ableiten.

Es beträgt nämlich die Stromstärke i, wenn l die Länge des Leiters in Metern, q den Querschnitt in Quadratmetern bedeuten, ferner die Menge von Silberionen pro Kubikmeter $1{,}118 \cdot 10^{-6} \cdot M$ kg wiegt, und die Geschwindigkeit, mit der diese Ionen wandern, U Meter pro Sekunde ist: $q \cdot M \cdot U$ Ampère, denn es beträgt die Menge durchgehender Elektrizität in der Zeit t Sekunden, in welcher sich die ganze vorhandene Silberionenmenge $q \cdot l \cdot 1{,}118 \cdot 10^{-6} \cdot M$ Kilogramm hindurchgeschoben hat:

$$q \cdot l \cdot M \text{ Coulomb,}$$

somit die Stromstärke:

$$\frac{q \cdot l \cdot M}{t} \text{ Ampère,}$$

was in obigen Ausdruck übergeht, wenn man berücksichtigt, daß $U = \frac{l}{t}$ Meter pro Sekunde ist. Nun ist nach dem Ohmschen Gesetz, wenn E die Spannungsdifferenz der Enden des Leiters und s der spez. Widerstand

$$i = \frac{E \cdot q}{s \cdot l} \text{ Ampère,}$$

somit

$$q \cdot M \cdot U = \frac{E \cdot q}{s \cdot l},$$

woraus folgt

$$U = \frac{E}{s \cdot l \cdot M} \text{ Meter pro Sekunde.}$$

Ist nun, wie oben angenommen, $U = 3{,}85$ cm pro Stunde $= 0{,}0000107$ m pro Sekunde für $e = 1$ Volt und $l = 0{,}01$ m, so wird, da $s = 2{,}72 \cdot 10^{-10}$ Ohm pro Kubikmeter beträgt,

$$0{,}0000107 = \frac{1}{2{,}72 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}01 \cdot M}$$

und

$$M = 0{,}345 \cdot 10^{10},$$

somit die in einem Kubikmeter enthaltene Menge Silberionen $= 1{,}118 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}345^{10} = 3850$ kg. Das Molekular-

[1] Siehe O. Lehmann, Elektrizität und Licht, Braunschweig 1895, S. 265, Fig. 164 und Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle a. S. 1898, S. 123.

gewicht des Jodsilbers beträgt nun 234,1, das Atomgewicht des Silbers 107,6 und das spezifische Gewicht des regulär kristallisierten Jodsilbers 5,817, also die gesamte in einem Kubikmeter enthaltene Silbermenge:

$$1000 \cdot 5{,}817 \cdot \frac{107{,}6}{234{,}1} = 2660 \text{ kg},$$

d. h. weniger als für die Ionen allein gefunden wurde. Natürlich ist dieses Resultat unmöglich, aber wohl nur deshalb verfehlt, weil die Annahme bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in flüssigem Jodsilber nicht zutrifft, wofür auch Beobachtungen über die durch den Stromdurchgang veranlaßte Verschiebung der Grenze von geschmolzenem Jodsilber und Jodsilberlösung in Glasmasse sprechen, welche ich früher gelegentlich gemacht habe. Wurde nämlich Jodsilber auf einem Objektträger unter Deckglas geschmolzen[1], so fanden sich nach Erstarren zur regulären Modifikation in der gelben Masse wasserhelle Tröpfchen, in welchen bei Durchgang des Stromes Elektrolyse eintrat, derart, daß auf Seite der Kathode die Jodsilberkristalle in die Tröpfchen hineinwuchsen, während sie sich auf der anderen Seite in eine blaßgelbe Flüssigkeit auflösten, die von der wasserhellen durch eine scharfe Grenze geschieden blieb. Vermutlich ist letztere als Mischung von geschmolzenem Jodsilber mit wenig Silikat, die wasserhelle dagegen als Mischung von wenig geschmolzenem Jodsilber mit viel Silikat aufzufassen. Kehrte man den Strom um, so änderten sich auch sofort die beiden Seiten der Tröpfchen, wie die Figg. 482 *a* u. *b* zeigen[2].



Fig. 482.

Wenn nun auch sichere Schlüsse aus dem obigen Resultat nicht gezogen werden können, so scheint doch die annähernd gleiche Größe der Gesamtmenge des Silbers und der ionisierten Menge darauf hinzuweisen, daß nicht nur ein Teil der Kristallmoleküle dissociiert ist, sondern die Silberatome sämtlicher Moleküle elektrisch geladen und als Ionen frei beweglich sind.

Man kann weiter fragen, wohin bei der Umwandlung der regulären Modifikation des Jodsilbers in die gewöhnliche hexagonale die Ladung dieser freien elektrischen Atome und ihre elektrischen Energie verschwindet, ob sich etwa daraus das Auftreten der Umwandlungswärme erklären läßt. Eine derartige Betrachtung habe ich an anderer Stelle dargelegt[3], allerdings unter etwas anderen Annahmen. Das Ergebnis der Rechnung ist, daß die in einem regulären Jodsilberkristall angehäufte elektrische Energie einen so enorm hohen Wert besitzt, daß dagegen der Wert der Umwandlungswärme gar nicht in Betracht kommt, woraus man schließen muß, daß auch im hexagonalen Jodsilber die freien Atomladungen noch in gleicher Stärke vorhanden sind, daß aber in Anbetracht der außerordentlich geringen Leitungsfähigkeit dieser Modifikation Kräfte vorhanden sein müssen, welche die Ionen an ihrer Stelle festhalten. Sind diese Kräfte identisch mit der molekularen Richtkraft, so läßt sich hieraus auf einen außerordentlich hohen Betrag der letzteren schließen.

Befindet sich nämlich ein elektrisches Teilchen von m Coulomb Ladung in einem Stromleiter, in welchem auf die Länge l Meter die Spannungsdifferenz E Volt vorhanden ist, so wirkt darauf eine Kraft K, deren Größe gegeben ist durch die Gleichung

$$K = \frac{1}{g} \cdot \frac{E}{l} \cdot m \text{ Kilogramm.}$$

Für ein einzelnes Ion beträgt nach Planck[4] die Ladung

$$1{,}56 \cdot 10^{19} \text{ Coulomb,}$$

somit die Kraft bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt pro Zentimeter

$$\cdot\ 1{,}65 \cdot 10^{-18} \text{ Kilogramm}$$

und für ein Milligramm Silberionen mit Rücksicht darauf, daß die Ladung von 1,118 mg 1 Coulomb beträgt, 9,21 kg.

Die angenommene Spannungsdifferenz von 1 Volt pro cm ist eine außerordentlich kleine. Vermutlich kann das hexagonale Jodsilber, welches sich fast wie ein Isolator verhält, ein 10^5 fach so großes Spannungsgefälle ertragen, wobei die Kraft pro mg Silberionen 921 000 kg würde.

[1] O. Lehmann, Molekularphysik I. 848, 1888.
[2] Vielleicht kommt auch hier thermoelektrische Abkühlung und Erwärmung in Betracht.
[3] O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle 1898, S. 124.
[4] Planck, Ann. d. Physik 4, 562, 1901.

Einseitige Ströme hatte auch Warburg bei Glas und Quarz erhalten (vgl. S. 174, Anm. 1). Ferner zeigen sich einseitige Ströme bei den α-Strahlen und β-Strahlen der radioaktiven Substanzen. Während die ersteren, die insbesondere von Radiotellur ausgesandt werden, hinsichtlich ihrer magnetischen Ablenkbarkeit den Kanalstrahlen zu vergleichen sind, erinnert das Verhalten der β-Strahlen, welche bei Radium vorherrschen, an das der Kathodenstrahlen[1]. Hier hat man es im wesentlichen mit einem Strom negativer Elektrizität zu tun, während die radioaktive Substanz positiv elektrisch zurückbleibt und sich z. B. bei in Glasröhren eingeschlossenen Radiumpräparaten positive Elektrizität in solchem Maße ansammeln kann, daß die Wandung der Glasröhre durchschlagen wird.

Während bei metallischen und elektrolytischen Stromkreisen der Strom in sich geschlossen ist, hat man es hier mit konstant andauernden, nach allen Seiten ausstrahlenden ungeschlossenen Strömen zu tun, bei welchen die Anwendung des Franklinschen Satzes, daß stets beide Elektrizitäten in gleicher Menge entstehen, auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, falls nur die eine Art von Elektrizitätsatomen beweglich ist. Die Gasentwicklung bei Lösung von Radiumsalzen, wobei neben Spuren von sog. Emanation, die später von selbst in Helium übergeht, Knallgas entsteht, wird übrigens als elektrolytischer Vorgang aufgefaßt, so daß vielleicht auch bei der gewöhnlichen Elektrolyse und bei Entladungen ähnliche rätselhafte Strahlen eine Rolle spielen.

Nach obigem läßt sich also der Fall denken, daß im festen Jodsilber die Silberionen mit einer Kraft von ungefähr einer Million Kilogramm pro Milligramm fortbewegt werden. Dann würde allerdings die elektrolytische Leitung in disruptive Entladung übergehen, d. h. es wird nach den Hypothesen der elektrischen Entladungstheorie durch die Stoßwirkung der Ionen plötzlich eine Unmasse neuer Ionen gebildet und dadurch das spezifische Leitungsvermögen erhöht. Da dem gewonnenen Resultat zufolge bereits alles Silber ionisiert ist, müßte hier allerdings eine Dissoziation höherer Ordnung angenommen werden, was insofern mit den durch Untersuchung der Entladungserscheinungen gewonnenen Ergebnissen übereinstimmt, als die Gasionen, welche bei der Entladung sowie bei radioaktiven Stoffen, in Betracht kommen, weitaus kleinere Partikelchen sind als die Ionen der Elektrolyse[2].

Auch bei solchen Entladungserscheinungen macht sich übrigens ungleiche Beweglichkeit der Ionen geltend, wie bereits auf S. 173 Anmerk. 10 hervorgehoben ist.

Was die dort erwähnten Beobachtungen über einseitige Elektrizitätströmung in Gasen anbelangt, so fand sich bei meinem diesbezüglichen Untersuchungen[3], daß sämtliche Lichterscheinungen im luftverdünnten Raum hervorgerufen werden durch einen Strom negativer Elektrizität, welcher unbekümmert um die Lage der Anode senkrecht aus der Kathode hervordringt, dessen Stromlinien aber in einiger Entfernung von der Kathode außerhalb des dunkeln Raumes an verschiedenen Stellen, da, wo die maximale Lichtentwicklung auftritt, plötzlich ihre Richtung ändern und sich der Anode zuwenden.

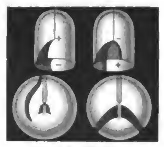


Fig. 483.

Beispielsweise wurde eine drahtförmige Kathode einer großen positiven Platte gegenüber gestellt (Fig. 483), unter welcher sich die Pole eines Hufeisenmagneten befanden[4]. Die Glimmlichtstrahlen wurden in solchem Falle der Regel gemäß zu einem die Pole verbindenden Bogen deformiert, dessen Enden die positive Platte berührten, so daß eigentlich positives Licht überhaupt nicht auftreten könnte; statt dessen sah man aber von allen Punkten dieses blauen Bogens rechtwinklig zu demselben positives Licht in gekrümmter Bahn zu der Anode sich hinziehen, woraus ein schönes rötlich leuchtendes Gewölbe hervorging, welches auf der einen Seite durch den blauen Bogen begrenzt war (Fig. 483 oben rechts).

Noch deutlicher tritt der Unterschied hervor bei meinen neueren Versuchen über Entladung in weiten Gefäßen[5] mit großen kugelförmigen Elektroden. Während die blauen Glimmlichtstrahlen an den Stellen austreten, wo die magnetischen Kraftlinien die Kathodenfläche schneiden und da verschwinden, wo sie diese nur tangieren, tritt umgekehrt der positive Lichtstrom da hervor, wo die Kraftlinien tangieren, und verschwindet da, wo sie die Oberfläche der Anode durchdringen.

Die blauen Glimmlichtstrahlen sind bei genügender Stärke des Magnetfeldes überall den Kraftlinien parallel, der scheinbar aus der Anode austretende rote Lichtstrom ist an allen Stellen senkrecht dazu.

[1] Nach Hemsalech, Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 48 (2) 1903—1904, No. 10 stimmt das Spektrum eines leuchtenden Radiumpräparats mit dem Spektrum der Glimmentladung in Luft überein. Siehe auch Sir W. Huggins und Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. London 72, 196, 409, 1903.

[2] Über Gasionen siehe O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen oder Entladungen 1898, S. 110 und Nernst, Theoretische Chemie 4. Aufl. Stuttgart 1903, S. 393.

[3] O. Lehmann, Der dunkle Kathodenraum, Verh. d. Karlsr. nat. Vereins 15, 56, 1902.

[4] Siehe O. Lehmann, Molekularphysik II, 318, 1899 und Elektrische Entladungen 1898, S. 365, Fig. 233.

[5] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 7, 1902, Taf. I, Figg. 8 u. 9.

Dieses Gesetz findet man immer bestätigt, sowohl wenn die magnetischen Kraftlinien senkrecht verlaufen, wie auch, wenn sie dazu parallel oder beliebig geneigt sind, und auch dann, wenn das Magnetfeld nicht, wie angenommen, homogen ist, sondern seine Richtung in beliebiger Weise vom Orte abhängt.

Stets zeigen sich an der kugelförmigen Kathode intensiv leuchtende blaue Glimmstrahlenbündel in der Richtung der Kraftlinien, an der Anode ein heller rötlicher Ring, dessen Ebene zu den durch die Anode gehenden Kraftlinien senkrecht steht.

Man kann wohl mit Hittorf die Glimmstrahlen auffassen als Ströme, die von der Kathode ausgehen und frei endigen, diesem negativem Strom kommt aber nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von einem festen Punkte der Anode aus ein positiver entgegen, welcher da mit ihm zusammentrifft, wo die Glimmstrahlen (an der Glaswand) endigen; das positive Licht ist vielmehr die Fortsetzung des negativen, es geht von allen Punkten der blauen Glimmlichtbündel außerhalb des dunkeln Raumes aus und endigt an der Anode, indem es, soweit möglich, senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien verläuft[1].

Die Ursache, weshalb bei Entladungen nur die negativen Ionen sich bewegen oder mindestens sich wesentlich anders verhalten als die positiven[2], ist bisher noch nicht aufgeklärt. Nach W. Kaufmann[3] sind die negativen Elektronen überhaupt nicht mit Massenteilchen verbunden, sondern als masselose Elektrizitätsatome zu betrachten. (Vergleiche auch S. 145.)

---

[1] Zu ähnlichem Ergebnis war auch Goldstein, Ber. d. Berlin. Akad. 1876, S. 284, gekommen.

[2] Nach W. Wien, Wien. Akad. **65**, 445, 1898; Ann. d. Phys. **5**, 421, 1901; **8**, 244, 1902; **9**, 660, 1902; **13**, 669, 1904, sind die Kanalstrahlen Ströme von positiven Elektronen, wobei aber, um die Einwirkung des Magnetismus zu erklären, die Annahme gemacht werden muß, daß dieselben mit großen Molekülkomplexen verbunden sind, für deren Gewicht, bezogen auf das eines Wasserstoffatoms, als untere Grenze 10000 zu setzen ist, d. h. Moleküle, die man mindestens unter Anwendung des Ultramikroskops müßte sehen können.

[3] W. Kaufmann, Beibl. **28**, 253, 1904.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Tafelerklärung.

Taf. I. 1, 2. Weiche Kristalle von ölsaurem Ammoniak aus Alkohol kristallisierend, zwischen gekreuzten Nikols aufgenommen . . . . S. 21

3. Größere Kristalle derselben Substanz, beim Erwärmen sich mit elliptischen Ätzfiguren bedeckend; ebenfalls zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 21

4, 5. Durch Verschieben des Deckglases deformierte und sodann längere Zeit sich selbst überlassene zusammenhängende Kristallmassen derselben Substanz, auch zwischen gekreuzten Nikols . . . . . S. 22

6. Dicht zusammengewachsene Kristalle derselben Substanz zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 21

Taf. II. 1. Desgleichen . . . . S. 21

2. Derartige Kristallmassen durch Verschieben des Deckglases deformiert, zwischen gekreuzten Nikols S. 21

3. Einige Zeit sich selbst überlassene, durch Verschieben des Deckglases deformierte Kristallmassen S. 22

4. Fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak zwischen (unvollkommen) gekreuzten Nikols. . . S. 33

5. Weiches ölsaures Ammoniak nacheinander in zwei sich kreuzenden Richtungen deformiert . . . S. 21

6, 7. Fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 33

Taf. III. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Fließende Kristalle von p-Azoxybenzoesäureäthylester, in natürlichem Licht aufgenommen . . . . S. 32, 37

Taf. IV. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Fließende Kristalle derselben Substanz in polarisiertem Licht. (Die infolge des Dichroismus gelb erscheinenden Teile sind in der Photographie grau.) . . . . S. 37, 41

Taf. V. 1. Größere zusammenhängende Masse fließender Kristalle derselben Substanz, Störungen beim Erwärmen, im polarisierten Licht aufgenommen . . . . S. 41

2. Desgleichen bei gekreuzten Nikols . . . S. 41

3. Zusammenhängende Masse fließender Kristalle derselben Substanz zwischen gekreuzten Nikols S. 37

4, 5, 6. Störungen wie bei 1 in polarisiertem Licht aufgenommen . . . . S. 41

7. Desgl. bei gekreuzten Nikols . . . . . S. 41

8. Desgl. wie bei 1, bei nur 1 Nikol . . . S. 41

Taf. VI. 1, 2, 3, 4. Fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak zwischen gekreuzten Nikols . . . S. 38

Taf. VII. 1, 2, 3, 4. Fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak, an einzelnen Stellen zusammengeflossen, zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 38

Taf. VIII. 1. Fließende Kristalle derselben Substanz durch Bewegung der Lösung an zahlreichen Stellen zusammengeflossen. Nikols gekreuzt . . . . . . S. 35

2, 3 4, Desgl. zu einem Netzwerk zusammengeflossene fließende Kristalle . . . . S. 35

Taf. IX. 1. Künstlich rot gefärbte fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak an einer Stelle zusammengeflossen, in natürlichem Licht. . . . . S. 49

2, 3. An Luftblasen sich ausbreitende fließende Kristalle von ölsaurem Ammoniak zwischen gekreuzten Nikols vgl. Fig. 82a (im Text nicht angegeben) S. 45

4, 5. Durch Verschiebung des Deckglases deformierte zusammenhängende Masse fließender Kristalle derselben Substanz zwischen gekreuzten Nikols, Entstehung »öliger Streifen«, Faserstruktur. (Im Text ist statt Fig. 2 u. 3 Taf. IX Fig 4 u. 5 zu setzen.). S. 47

6. Desgl. nach längerem Stehen, die »öligen Streifen« scheinbar in Sphärokristalle aufgelöst . S. 47

7. Desgl. die Streifen noch nicht aufgelöst, scheinbar isotrope Felder umschließend (im Text nicht zitiert). S. 47

8. Ölige Streifen bei Cholesterylbenzoat. . S. 48

9, 10. Desgl. bei Mischungen dieser Substanz mit Cholesterylacetat u. -propionat. . . . . . . S. 48

Taf. X. 1. Flüssig kristallinisches p-Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nikols durch Umwandlung aus festen Kristallen zwischen Glasplatten entstanden, in seiner Struktur diese früher vorhandenen Kristalle nachahmend, aber gestört durch Ungleichmäßigkeiten in der Beschaffenheit der Glasoberfläche . . . . S. 58

2. Kristalltropfen von p-Azoxyphenetol, meist in erster Hauptlage, durch punktförmige Lichtquelle (Sonnenlicht) beleuchtet, wodurch der Kernpunkt (Symmetriepunkt) in der Mitte deutlich hervortritt. An manchen Stellen haben sich während der Aufnahme 2 oder 3 Tropfen zu einem einzigen vereinigt, so daß man diese Tropfen und den daraus entstandenen resultierenden in der Photographie sich überdeckend sieht. Einzelne der durch Zusammenfließen von zwei oder mehreren Individuen entstandenen

Tropfen lassen deutlich diese Zusammensetzung erkennen . . . . S. 61

3, 4. Tropfen größtenteils in erster Hauptlage in gewöhnlichem Licht, welches infolge Reflexion am Spiegel teilweise polarisiert ist und deshalb schwachen Dichroismus der Tropfen hervortreten läßt . S. 61

5. Kristalltropfen teilweise in der ersten Hauptlage schief beleuchtet . . . . S. 61

6. Kristalltropfen meist in erster Hauptlage, eng aneinander gedrängt und dadurch mehr oder weniger deformiert, bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle (Sonnenlicht) . . . . S. 61

7. Kristalltropfen zum Teil in erster Hauptlage, bei schiefer Beleuchtung (Schlierenapparat) . . . S. 61

Taf. XI. 1, 2. Kristalltropfen, teilweise in erster Hauptlage, in polarisiertem Licht weiße und gelbe Felder zeigend, welche in der Photographie als graue Felder hervortreten . . . . S. 62

3, 4. Kristalltropfen vorwiegend in zweiter Hauptlage und zu dünnen Scheiben gepreßt, zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 67

Taf. XII. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Einfache und zusammengesetzte Kristalltropfen in dünner Schicht zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 69

Taf. XIII. 1, 2, 3, 4. Desgleichen . . . . S. 69

5, 6. Aus zahlreichen Kristalltropfen durch Zusammenfließen derselben entstandene zusammenhängende flüssig kristallinische Massen in gewöhnlichem Licht. Die Symmetriepunkte der einzelnen Individuen erscheinen als schwarze Punkte mit rundem, grauem Hof, die Konvergenzpunkte als schwarze Punkte mit kreuzförmig oder viereckig verzerrtem Hof. . . . . . . S. 69

Taf. XIV. 1. Zusammengesetzte Massen von p-Azoxyphenetol in polarisiertem Licht, infolge des Dichroismus in weiße und gelbe (graue) Felder geteilt S. 69

2, 3, 4, 5, 6, 7. Zusammenhängende, flüssig kristallinische Massen zwischen gekreuzten Nikols . S. 69

Taf. XV. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Desgleichen. . . . . . S. 69

Taf. XVI. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Desgleichen . . . . S. 69

Taf. XVII. 1, 2. Desgleichen . . . . S. 69

3, 4, 5, 6. Zusammengesetzte Kristalltropfen und größere zusammengesetzte kristallinische Massen bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle (Sonnenlicht, welches, speziell bei der mit starker Vergrößerung hergestellten Fig. 5, durch Reflexion an einem Spiegel schwach polarisiert war). Infolge starker Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite des Präparats, welche eine Verdrehung der einzelnen Individuen hervorzubringen strebt, treten die Grenzen der einzelnen Individuen deutlich hervor. Die Konvergenzpunkte treten da auf, wo sich zwei solche Grenzlinien berühren. Die Kernpunkte mit rundem Hof liegen im Inneren der von den Grenzlinien umgebenen Flächen . S. 74

Taf. XVIII. 1, 2, 3, 4, 5. Desgleichen. . . . . . S. 74

6, 7. Desgl. in polarisiertem Licht . . . . S. 74

Taf. XIX. 1. Desgleichen . . . . S. 74

2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Desgl. bei gekreuzten Nikols aufgenommen . . . . S. 74

Taf. XX. 1. Desgl., stark vergrößert, bei nur einem Nikol aufgenommen . . . . S. 74

2, 3, 4, 5, 6. Wellenförmige Deformation größerer zusammenhängender flüssig-kristallinischer Massen bei stärkerer Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite des Präparats, bei gekreuzten Nikols aufgenommen . . . . S. 74

Taf. XXI. 1, 2, 3, 4, 5, 7. Desgleichen . . . . . S. 74

6, 8. Spiralige Verdrehung von Kristalltropfen bei stärkerer Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite in gewöhnlichem Lichte betrachtet. S. 74

Taf. XXII. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Größere zusammenhängende, flüssig-kristallinische Massen, bei welchen durch Strömung Symmetrie- und Konvergenzpunkte strichförmig verzerrt sind, in gewöhnlichem Licht betrachtet, und zwar Fig. 1 und 5 bei punktförmiger Lichtquelle (Sonnenlicht). . . . . S. 71

Taf. XXIII. 1, 2. Desgleichen . . . . S. 71

3, 4. Desgl. in polarisiertem Licht . . . S. 71

5. 6. Desgl. in natürlichem Licht . . . . S. 71

Taf. XXIV. 1. Desgl. in polarisiertem Licht . . . S. 71

2, 3. Verdrillte Kristalltropfen zwischen gekreuzten Nikols . . . . S. 72

4, 5. Präparat mit strichförmig verzerrten Kern- und Symmetriepunkten zwischen gekreuzten Nikols S. 71

6, 7, 8, 9, 10. Strichförmig verzerrte Kern- und Konvergenzpunkte bei teilweise stark verunreinigten Präparaten in natürlichem Licht . . . . . . S. 71

Taf. XXV. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15. Noch stärker durch isotrope Beimischung verunreinigte Präparate mit mehr oder minder strichförmig verzerrten Symmetrie- und Konvergenzpunkten. Die Striche erscheinen meist als scheinbare Einschnitte am Rande der Tropfen und sind bei den besonders stark verunreinigten nur noch schwierig zu erkennen . S. 78

Taf. XXVI. 1, 2, 3, 4, 5. Desgleichen. . . . . . S. 78

6, 8, 9. Desgl. in polarisiertem Licht. . . S. 78

7. Desgl. bei gekreuzten Nikols . . . . . S. 78

Taf. XXVII. 1, 2, 3, 4, 5. Stark durch isotrope Beimischung verunreinigte Kristalltropfen in polarisiertem Licht. Diejenigen, welche infolge des Dichroismus gelb erscheinen, treten in der Photographie mit grauem Ton hervor . . . . S. 78

6, 7, 8. Tropfen und größere zusammengesetzte Massen, welche infolge isotroper Beimischung nur am Rande und an den Grenzlinien der Individuen, die hier als breite Bänder erscheinen, anisotrop sind, bei Beleuchtung mit natürlichem Licht . . . . . S. 81

Taf. XXVIII. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Desgleichen S. 81
10. Desgl. in polarisiertem Licht . . . . S. 81

Taf. XXIX. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Desgl. in polarisiertem Licht, und zwar Fig. 4 mit großen, scheinbar isotropen Feldern zwischen gekreuzten Nikols . . . . . . S. 81

Taf. XXX. 1, 2, 3, 4, 5. Desgl. bei gekreuzten Nikols S. 81
6, 7, 8. Flüssige Schichtkristalle, mehr oder minder feine, durch Hervortreten der Grenzlinien der Individuen bedingte Schraffierung zeigend, in gewöhnlichem Licht betrachtet . . . . S. 80

Taf. XXXI. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Desgleichen . S. 80

Taf. XXXII. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Desgleichen . . . . S. 80

Taf. XXXIII. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Desgl. Bei Fig. 3 und 4 ist die Dicke der Schicht größer, so daß durch Strömungen in der Masse die Schraffierung gestört wird, und an manchen Stellen sich Schraffierungen verschiedener Richtung übereinander lagern. Bei Fig. 5, 6 und 7 ist die Schraffierung so fein, daß sie selbst bei tausendfacher Vergrößerung kaum mehr deutlich gesehen werden kann und in der Reproduktion, bei welcher sich natürlich diese feinere Struktur verlieren mußte, hauptsächlich nur durch das Auftreten dunkler (meist dreieckiger) Flecke an den Stellen, wo Schraffierungen verschiedener Richtung zusammentreffen, erkennbar ist. Dort ist auch die Schraffierung etwas gröber . S. 80

Taf. XXXIV. 1, 2, 4. 5, 6, 7, 9. Desgl. Infolge von Beugungserscheinungen erscheinen solche Präparate mit äußerst feiner Schraffierung, obschon in gewöhnlichem, nicht polarisiertem Licht betrachtet, in bunten Farben, die in der Photographie nur durch kleine Verschiedenheiten der Schattierung zum Ausdruck kommen S. 80
3. Dickeres Präparat mit deutlicher Schraffierung in gewöhnlichem Licht . . . . S. 80
8. Desgl. in polarisiertem Licht . . . . . S. 80
10. Flüssige Schichtkristalle mit äußerst feiner Schraffierung in polarisiertem Licht. Infolge des Dichroismus erscheinen Felder mit verschiedener Schraffierungsrichtung in der Photographie heller oder dunkler . . . . S. 80

Taf. XXXV. 1, 3, 5 Desgleichen . . . . S. 80
2, 4, 6, 7, 8. Kristalltropfen und größere zusammengesetzte Massen flüssiger Kristalle im Magnetfeld bei gekreuzten Nikols . . . . S. 75

Taf. XXXVI. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Desgleichen . . . . S. 75

Taf. XXXVII. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9. Desgleichen . . . S. 75
7, 8. Ein Präparat aus 2 übereinander geschichteten, regelmäßig gegeneinander orientierten flüssig-kristallinischen Massen zwischen gekreuzten Nikols, vor und während Einwirkung des Magnetfelds S. 79

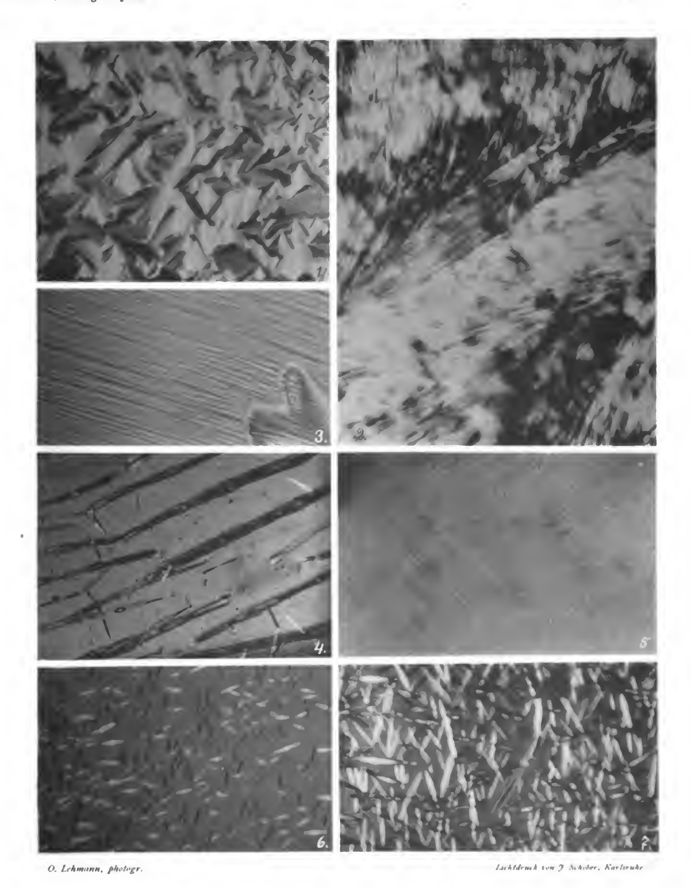
Taf. XXXVIII. 1, 5. Ein durch starke Temperaturdifferenz der Ober- und Unterseite in seiner Struktur gestörtes, kristallinisch-flüssiges Präparat zwischen gekreuzten Nikols, vor und nach Erregung des Magnetfeldes S. 75
2, 3, 4, 5, 6, 7. Kristalltropfen und größere Massen zwischen gekreuzten Nikols im Magnetfeld . S. 75
8. Tropfen in erster Hauptlage zwischen gekreuzten Nikols, wie sie erscheinen, falls die magnetischen Kraftlinien nicht wie bei den vorigen Figuren parallel zum Objektträger verlaufen, sondern senkrecht dazu, d. h. in der Richtung des Sehens . . . . S. 75

Taf. XXXIX. 1. Kristalle von α-Naphtylaminsulfosauerem Natrium unter dem Projektionsmikroskop wachsend S. 195
2, 3, 4. Mischkristalle von Salmiak mit Nickelchlorür . . . . S. 113
5. Salmiakskelette mit schiefen Ästen . . S. 120
6. Mikroskopisches Kristallskelett von Zinn, während des Wachsens aufgenommen . . . . . S. 117
7. Scheinbar in der Lösung wandernde Kristallskelette von Zinn, welche am einen Ende wachsen, am entgegengesetzten sich auflösen und bei Stromumkehr sofort ihre Wanderungsrichtung umkehren S. 117
8. Dendrit von Anilinschwarz bei Elektrolyse einer Lösung von salzsauerem Anilin an der Anode sich bildend, scheinbar wie ein Kristall wachsend S. 135
9. Salmiak mit Kupferchlorid, Schichtkristalle mit dem Doppelsalz bildend . . . . S. 122
10. Kristalle von Phtalsäure mit haarförmigen Saf-raninkristallen in paralleler Stellung bedeckt . S. 122
11. Kupferchlorid mit Salmiak zusammen kristallisierend . . . . S. 122
12. Meconsäure mit viel Gentianaviolett zusammen kristallisierend, Struktur völlig gestört. (Im Text steht irrtümlich 17 statt 12.) . . . . S. 125
13, 19. Kristalle der labilen Modifikation der Protokatechusäure . . . . S. 169
14. In Umwandlung begriffener labiler Kristall derselben Substanz . . . . S. 169
18. In Umwandlung begriffene und dabei sich spaltende Kristalle derselben Substanz . . . S. 169
16. Meconsäurekristall durch Beimischung von wenig Gentianaviolett im Wachstum gestört . S. 125
15, 17. Sphärokristalle von Cholesterylacetat, aus der fließenden kristallinischen Modifikation sich bildend, zwischen gekreuzten Nikols . . . . . S. 125
20. Sphärokristalle von zwei verschiedenen Modifikationen von Benzoin, bei der Entglasung des amorph erstarrten, mit Kolophonium versetzten Schmelzflusses sich bildend . . . . S. 200



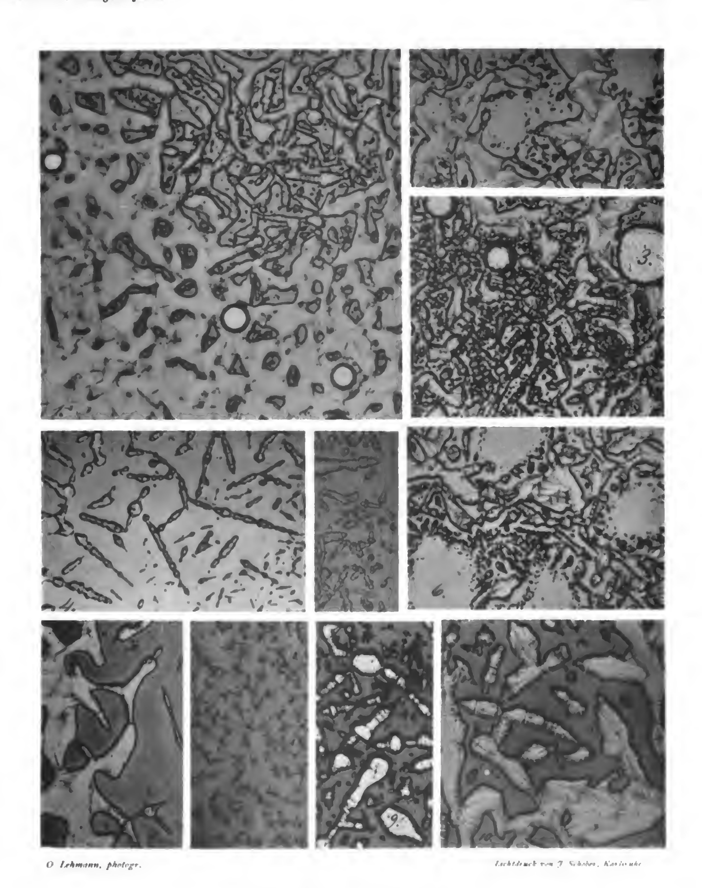
O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



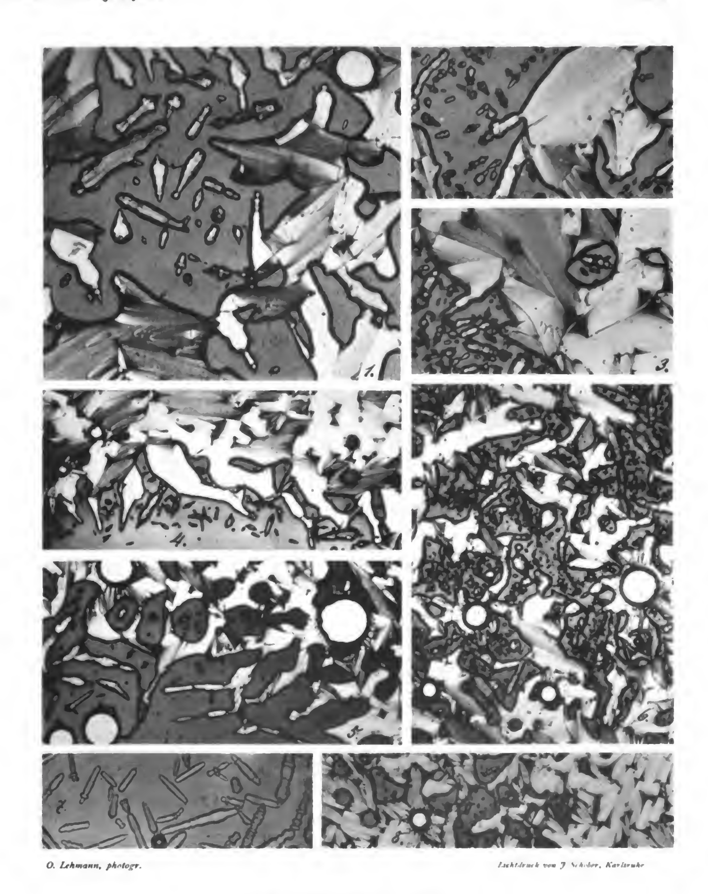
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



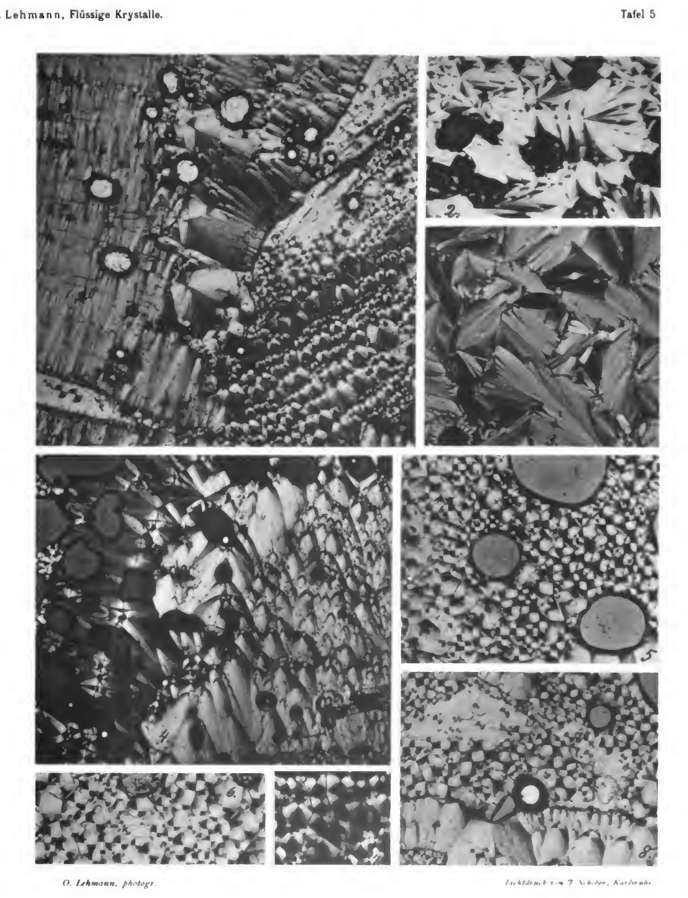
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig



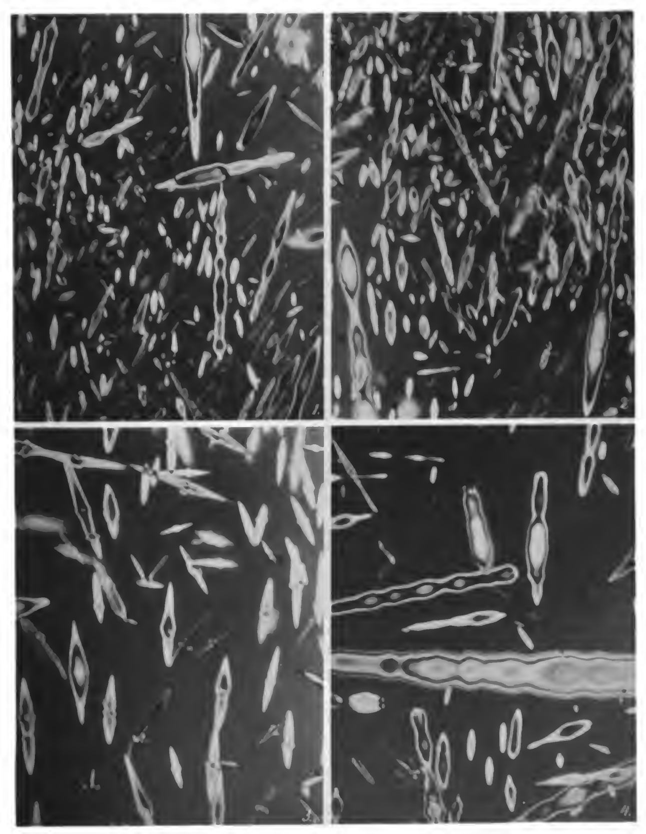
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig



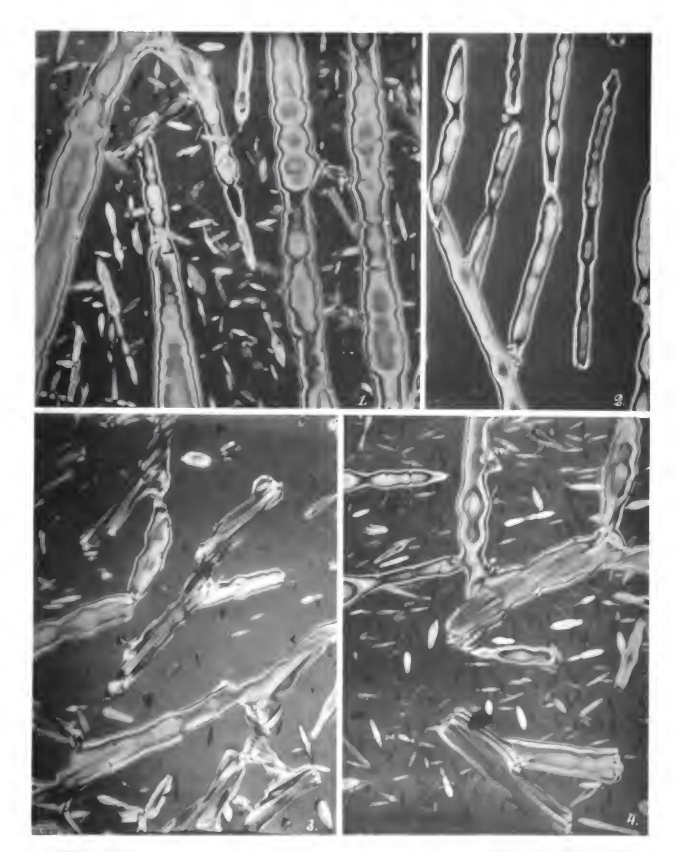
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig



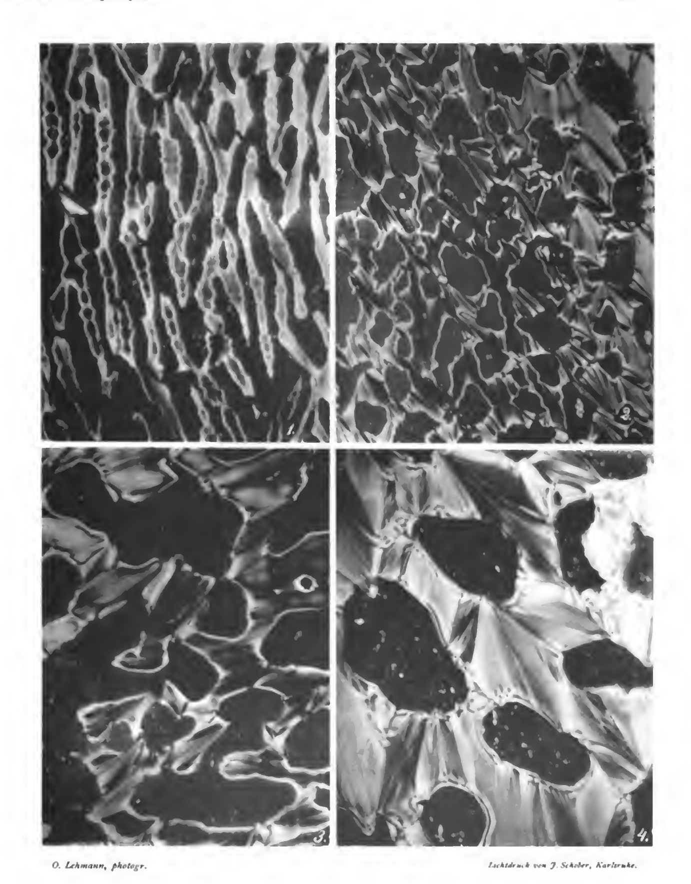
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

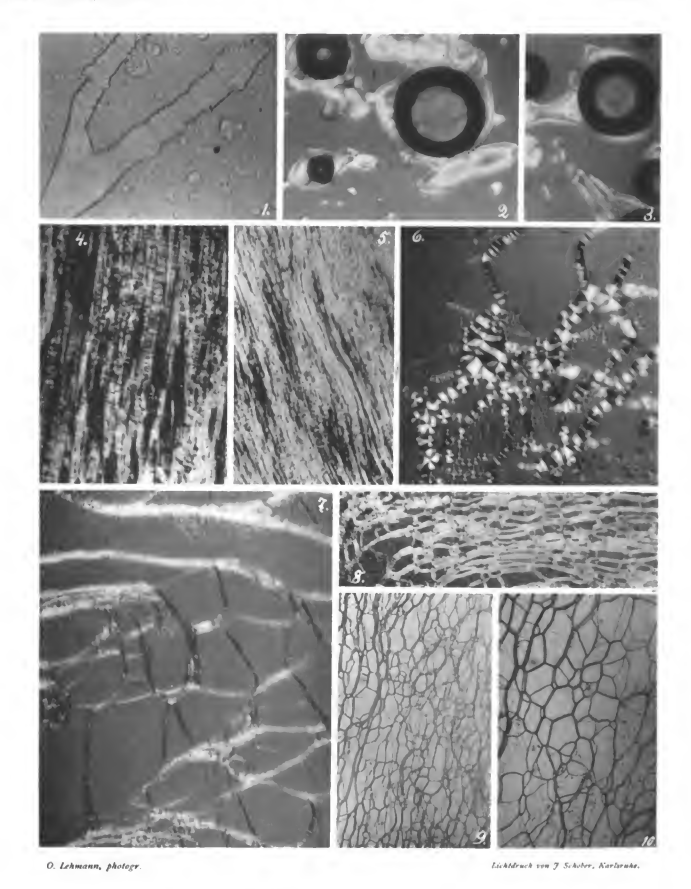
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

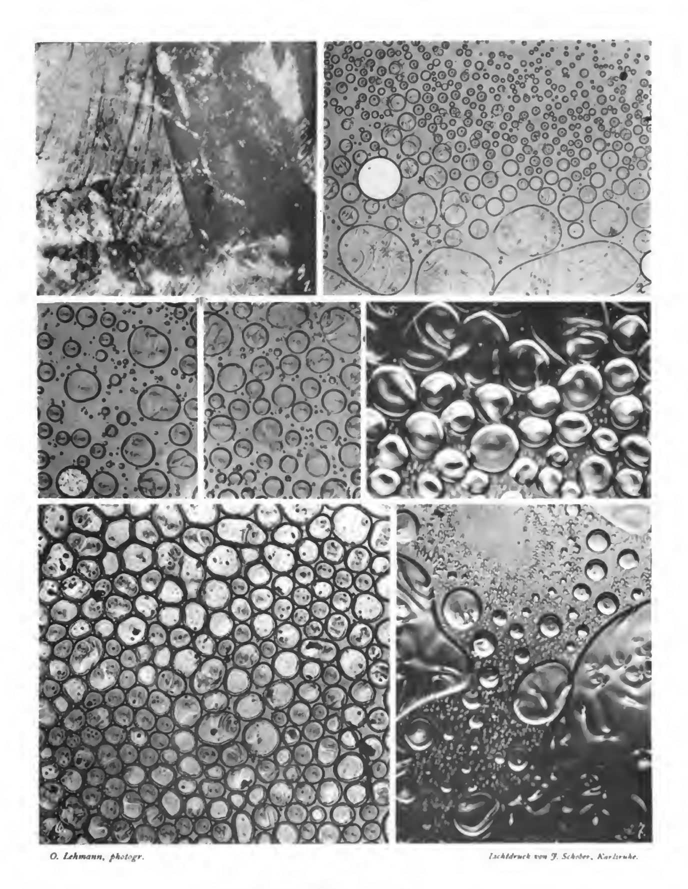
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

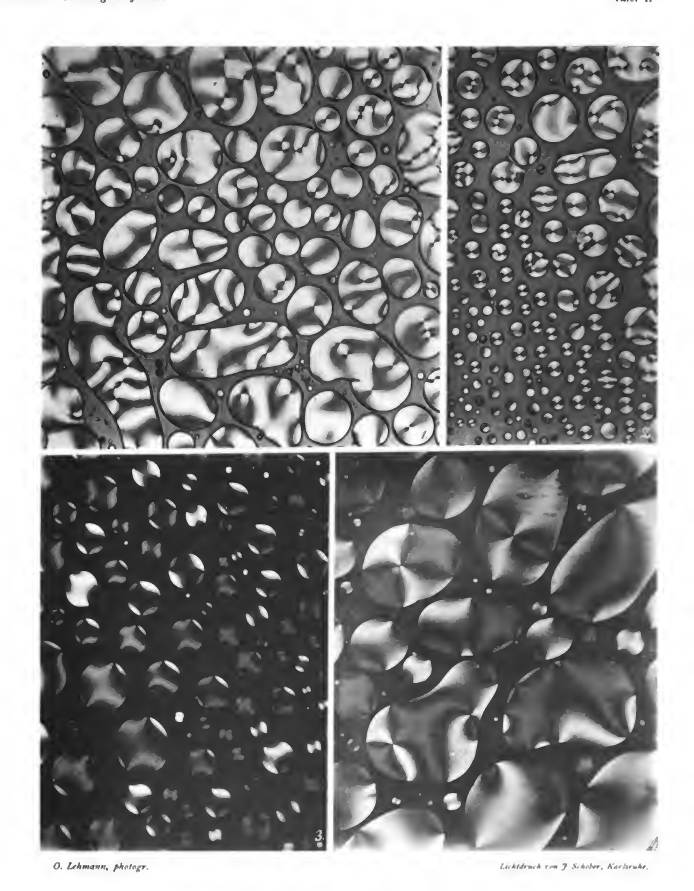
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



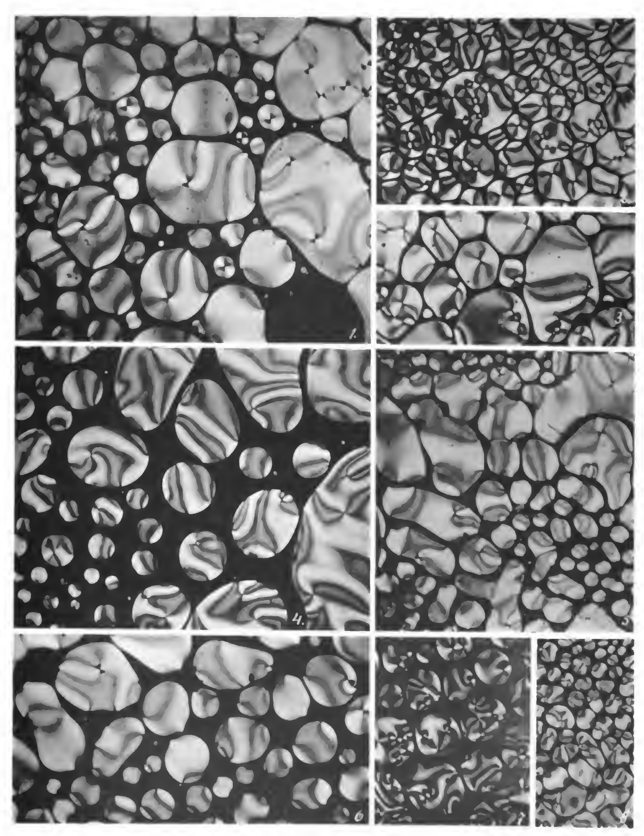
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

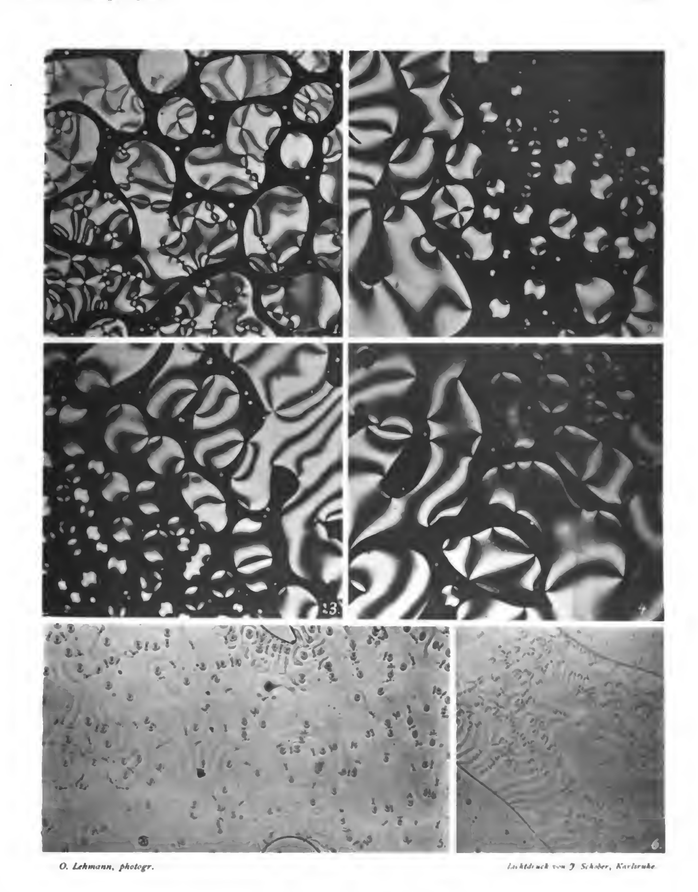
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

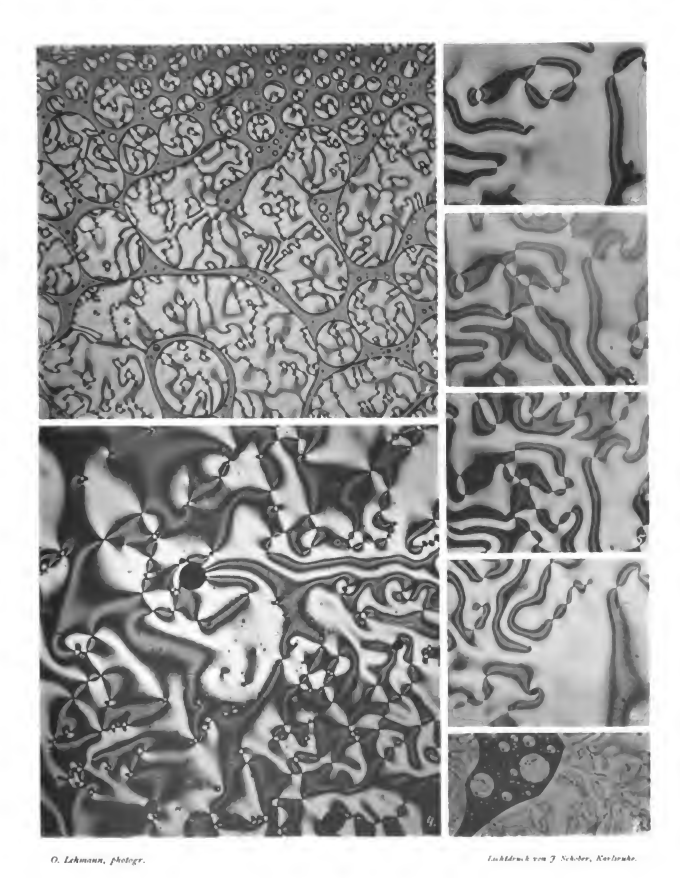
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

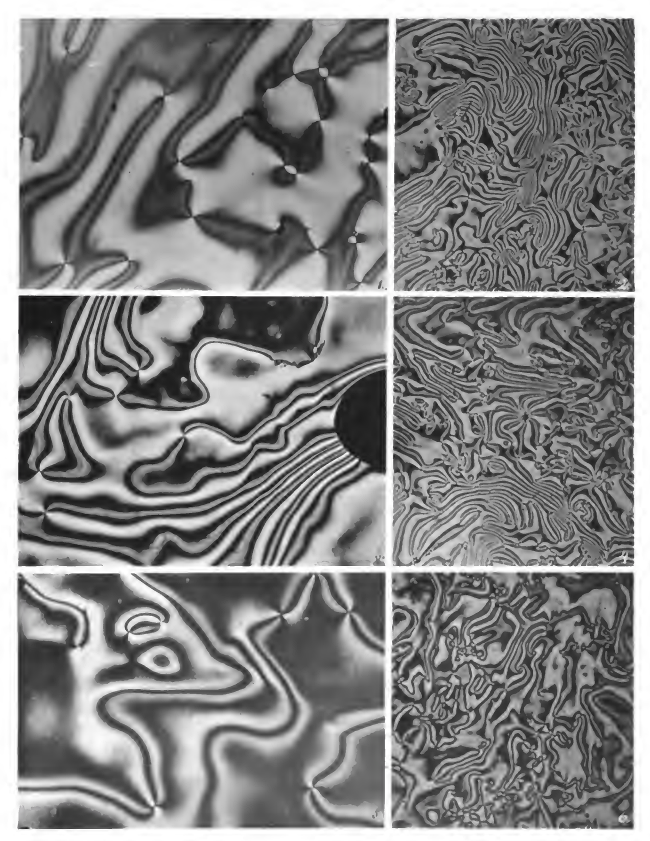
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

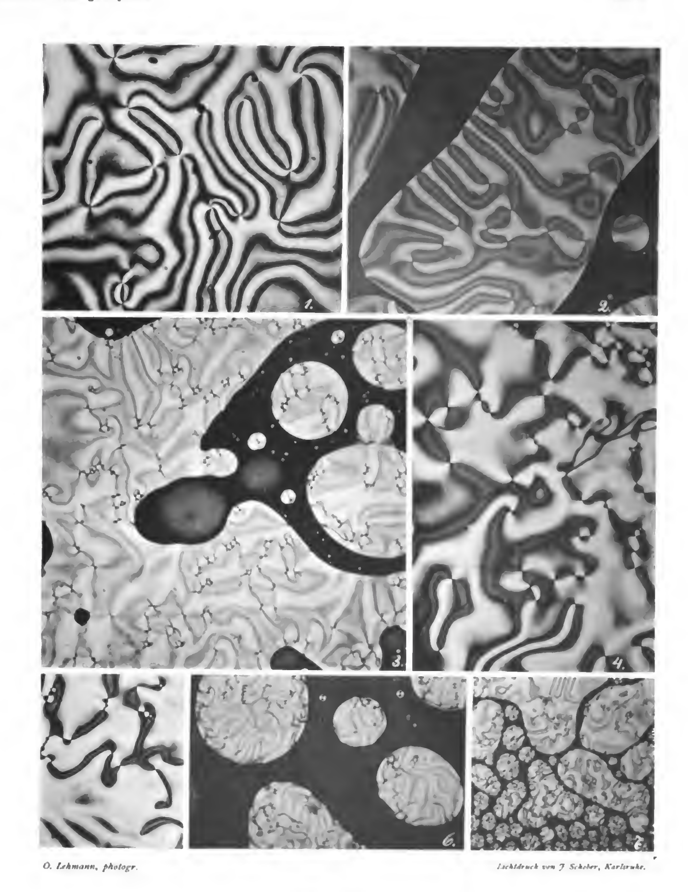
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



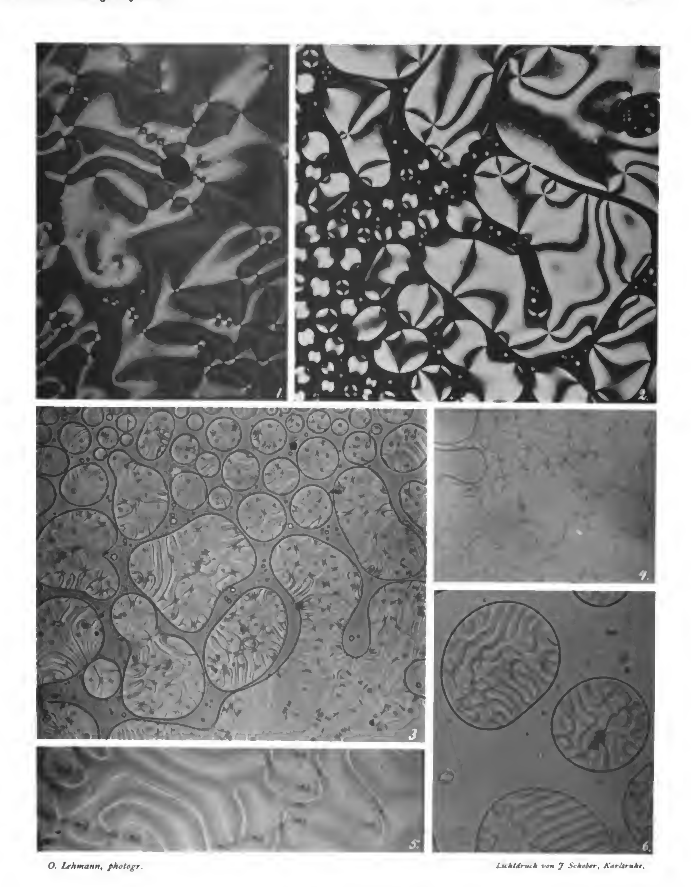
O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

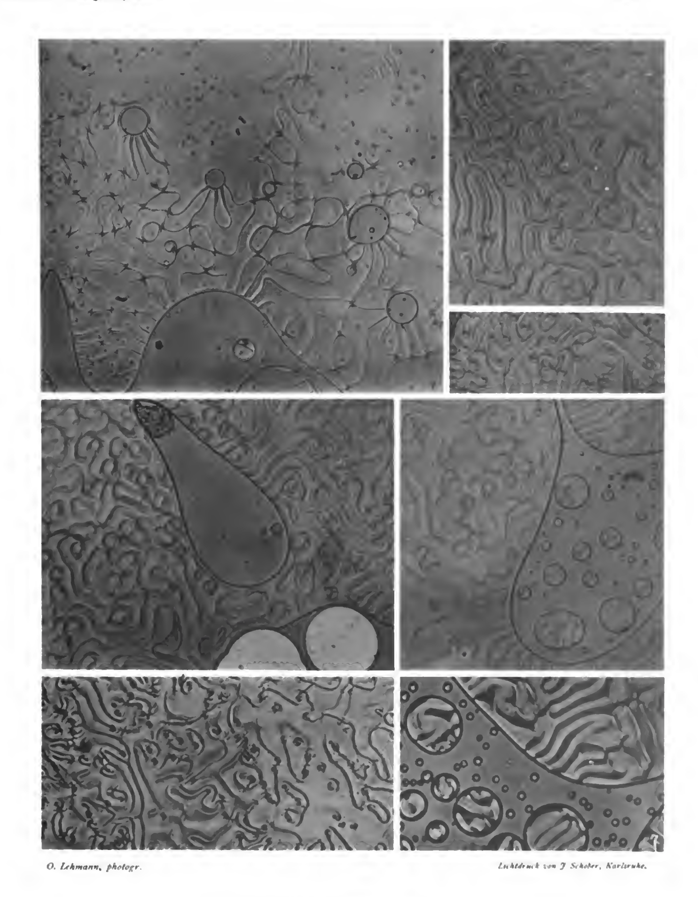
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

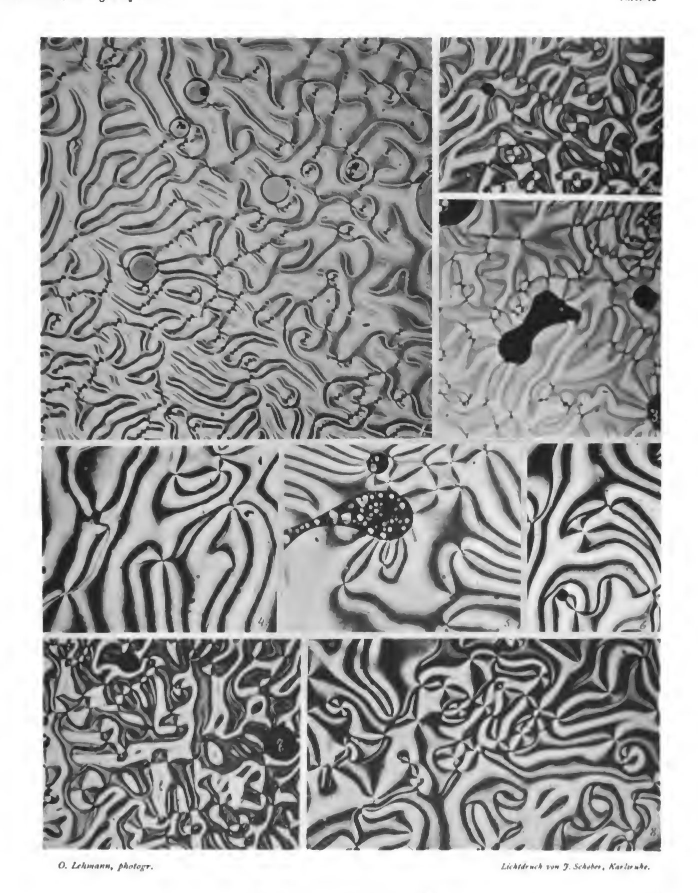
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



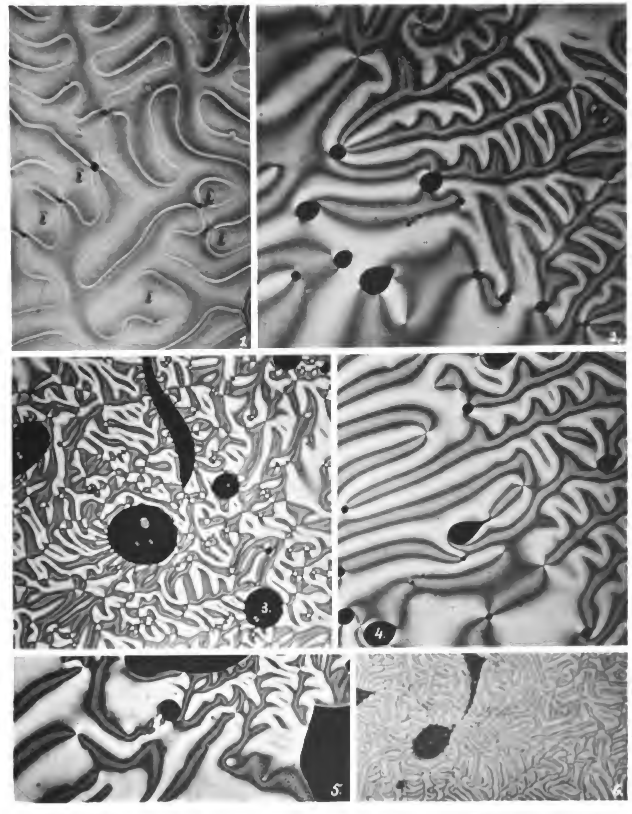
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



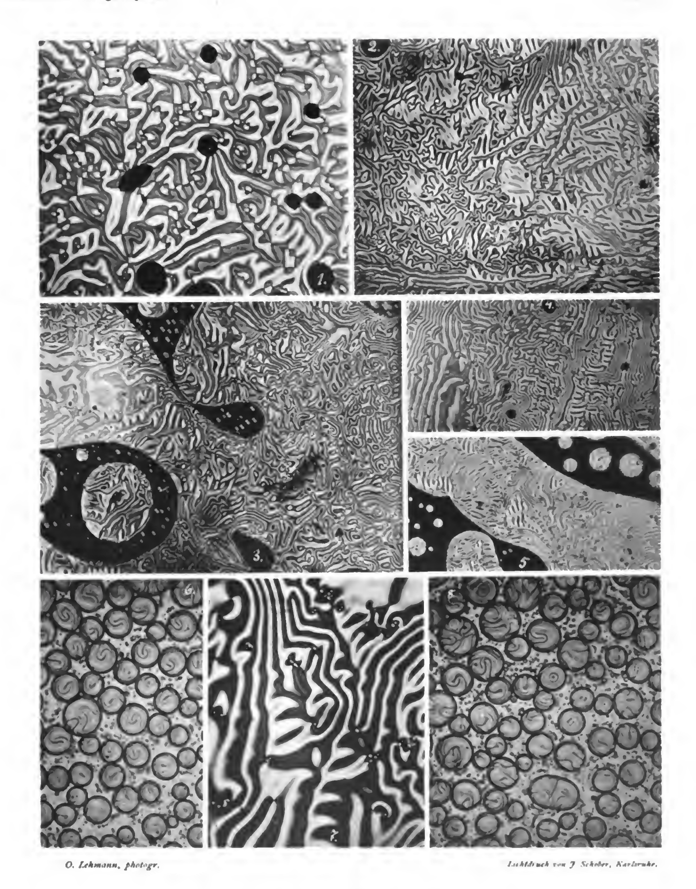
O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

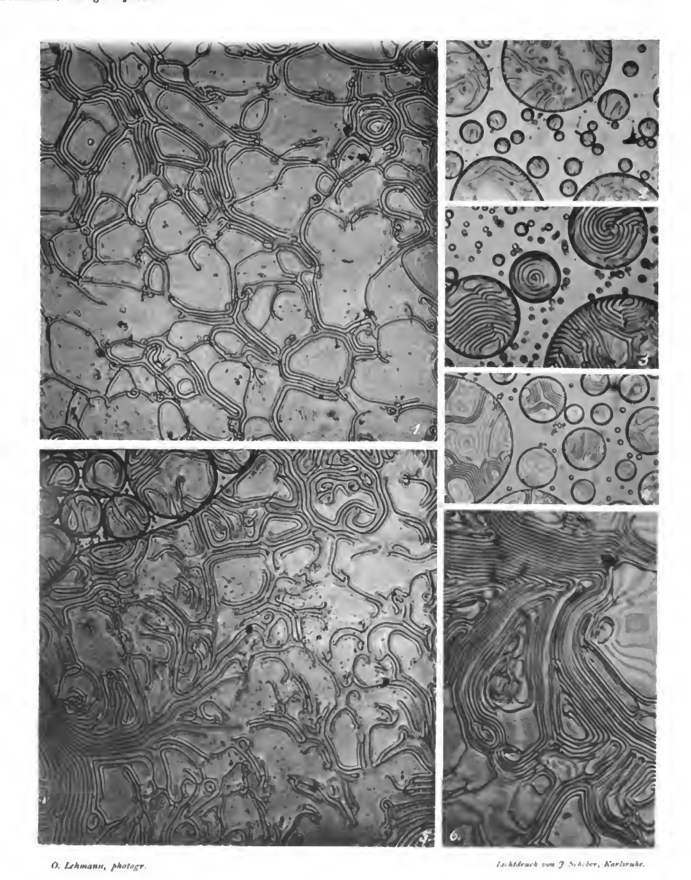
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

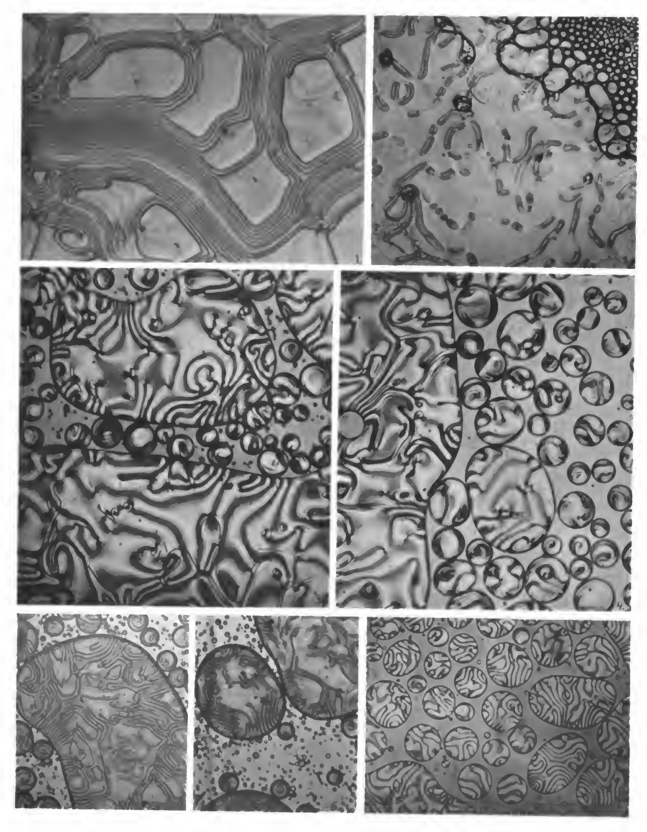
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

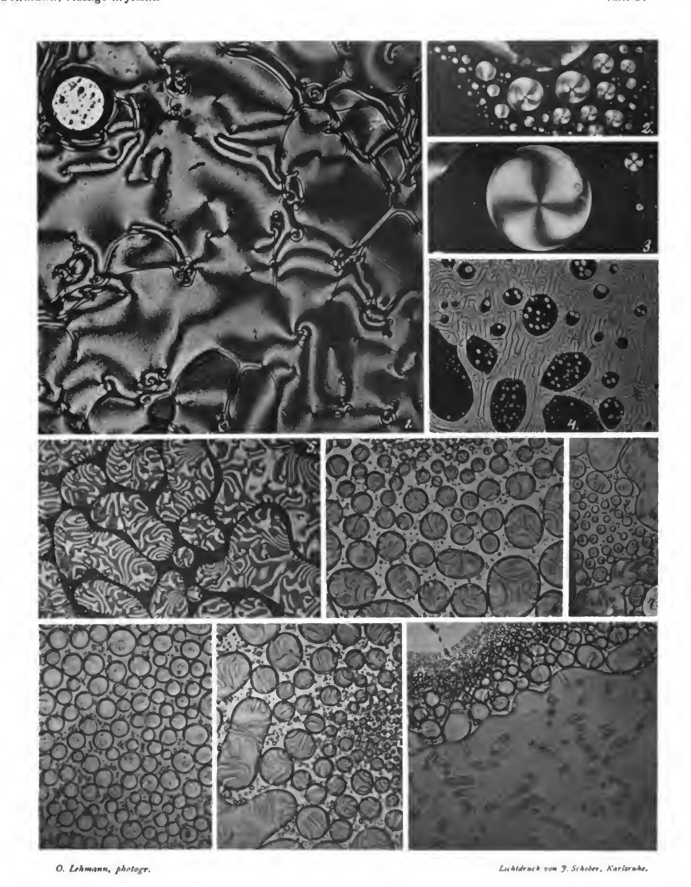
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

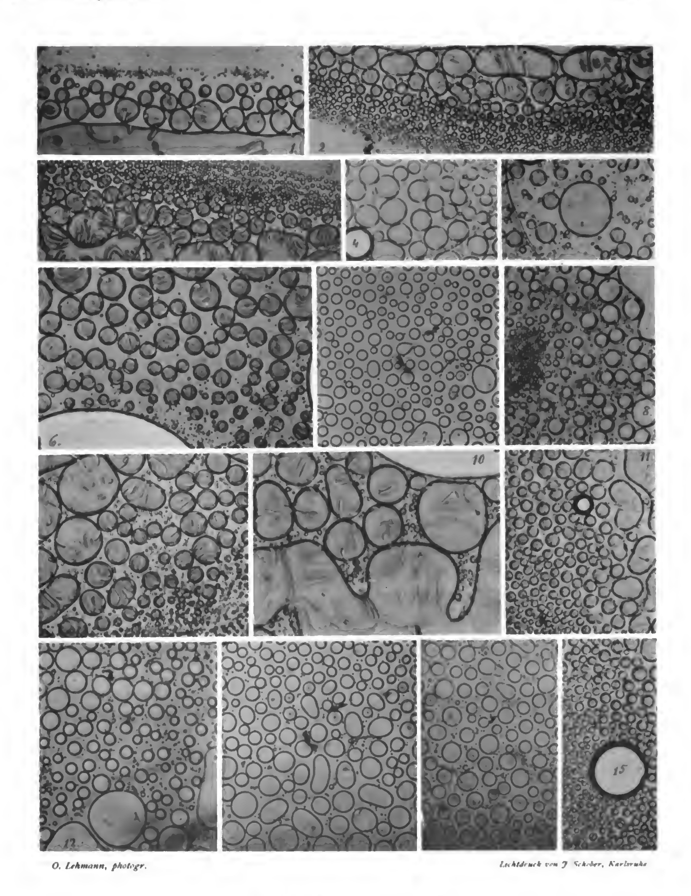
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

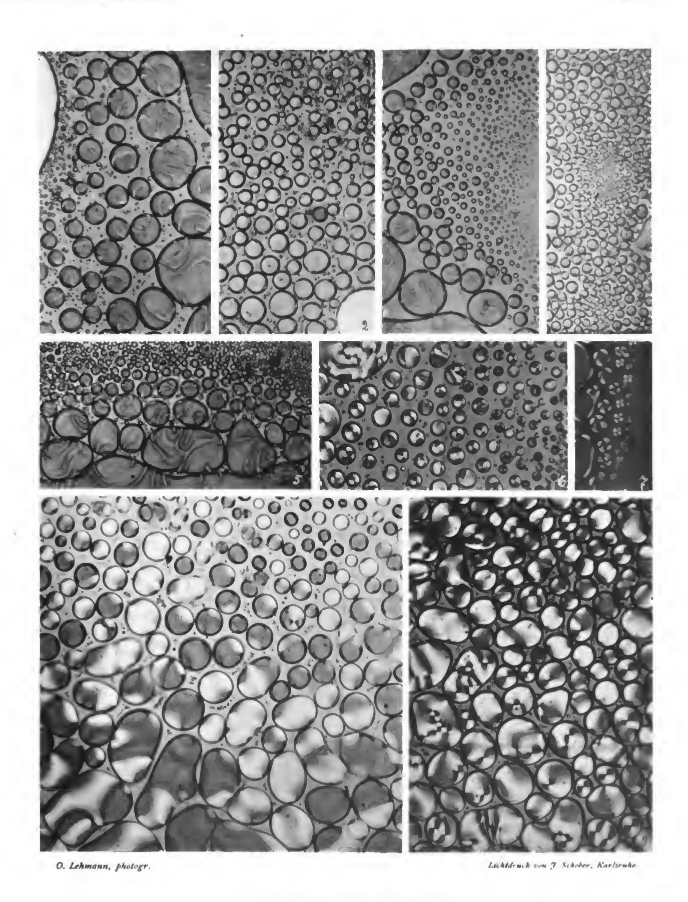
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

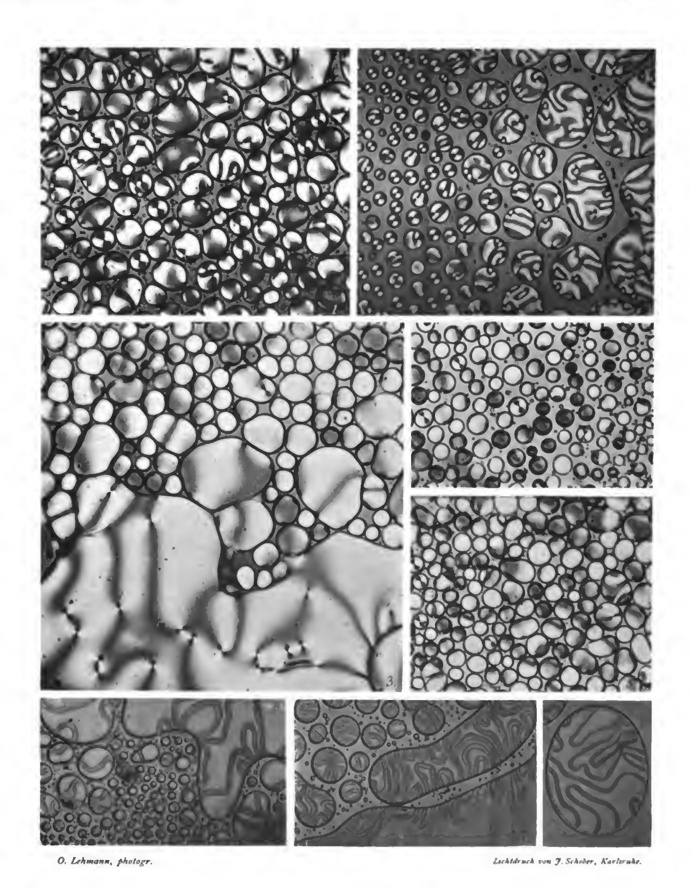
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. *Lehmann, photogr.*

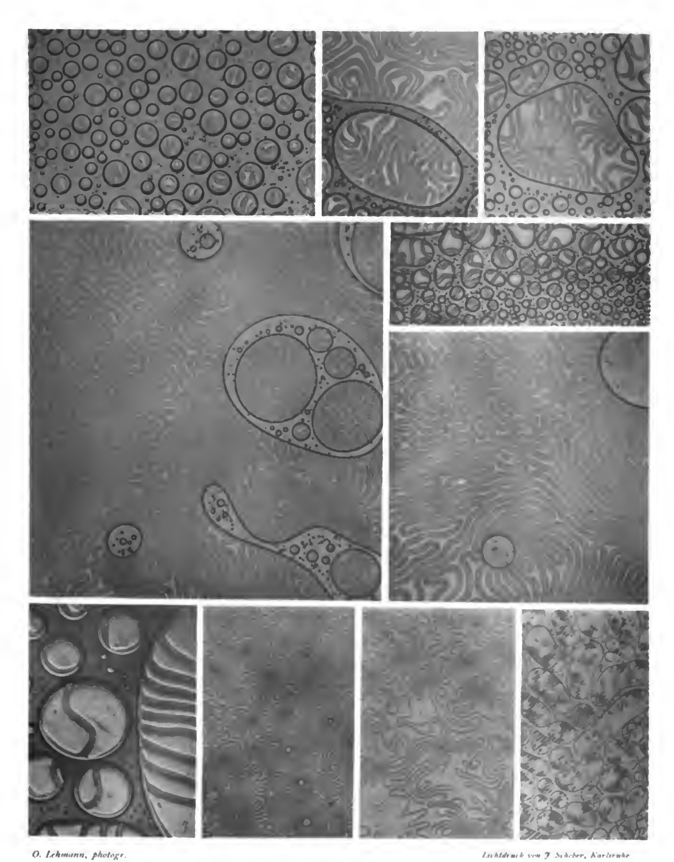
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



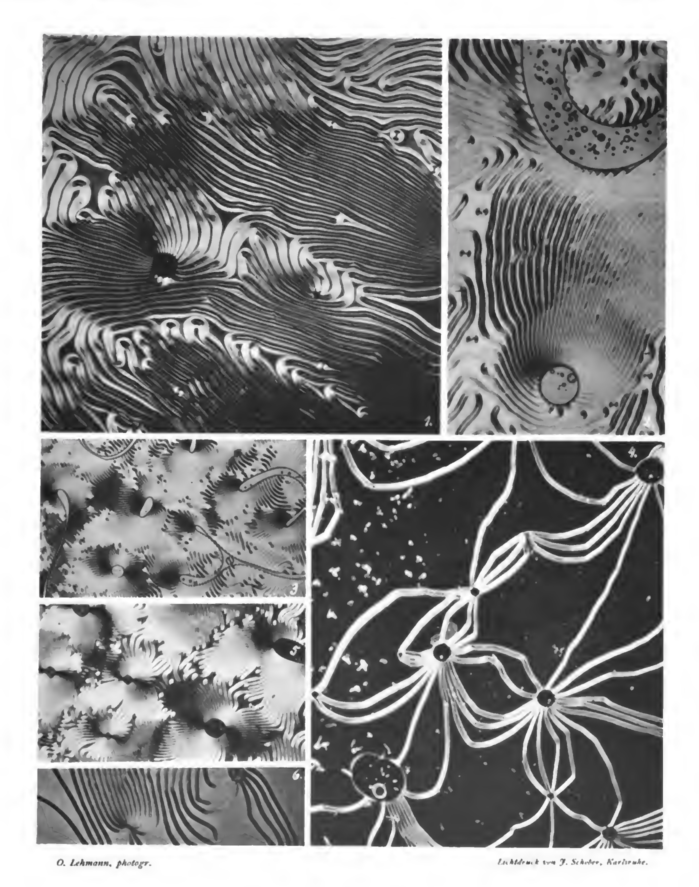
O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

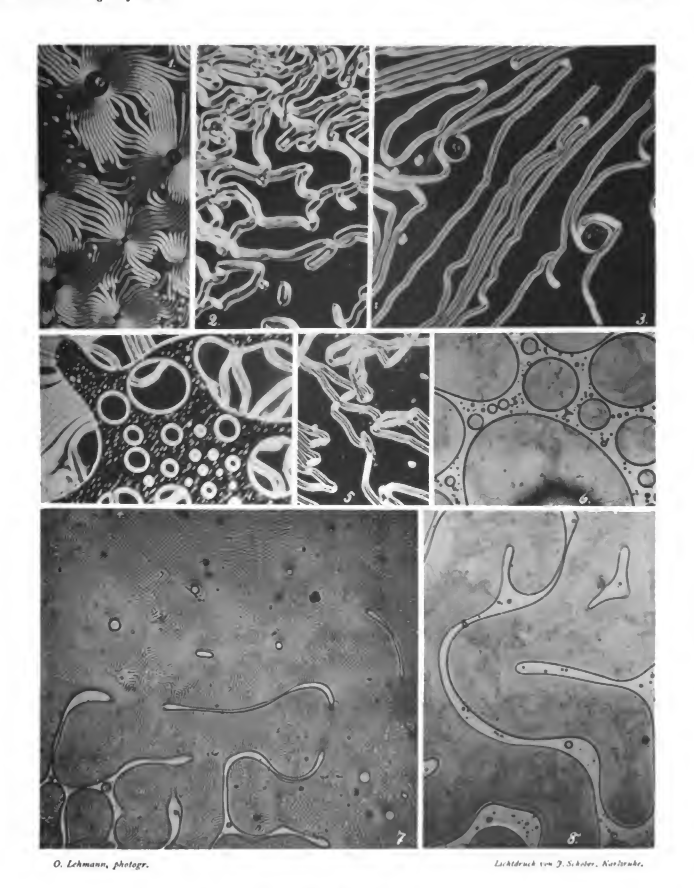
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

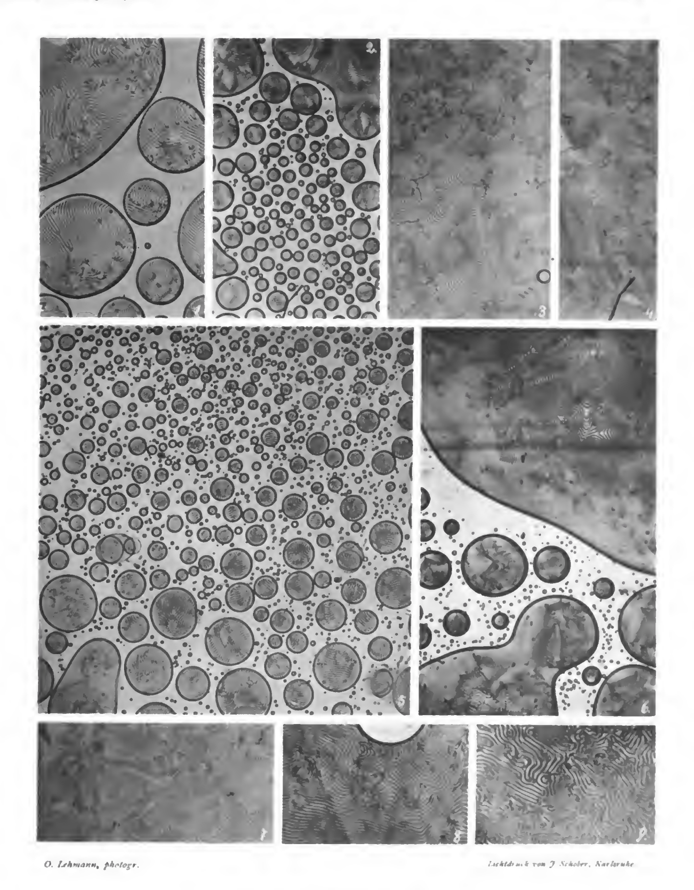
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

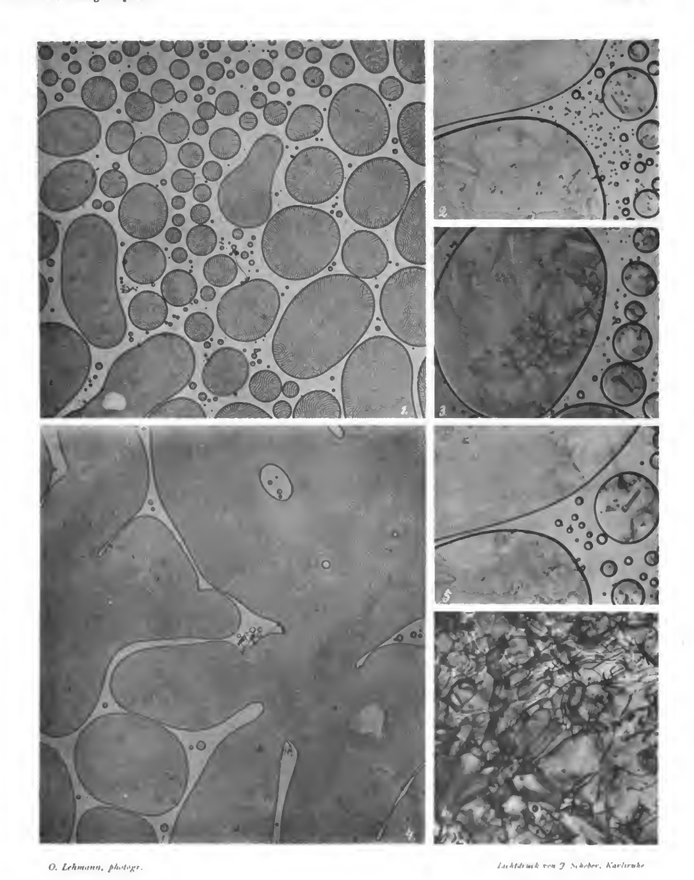
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

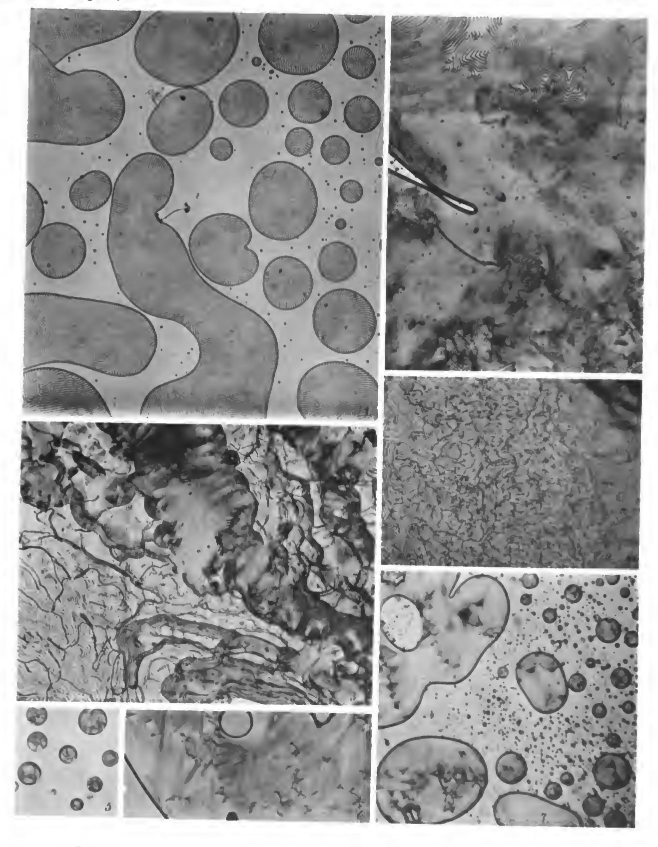
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

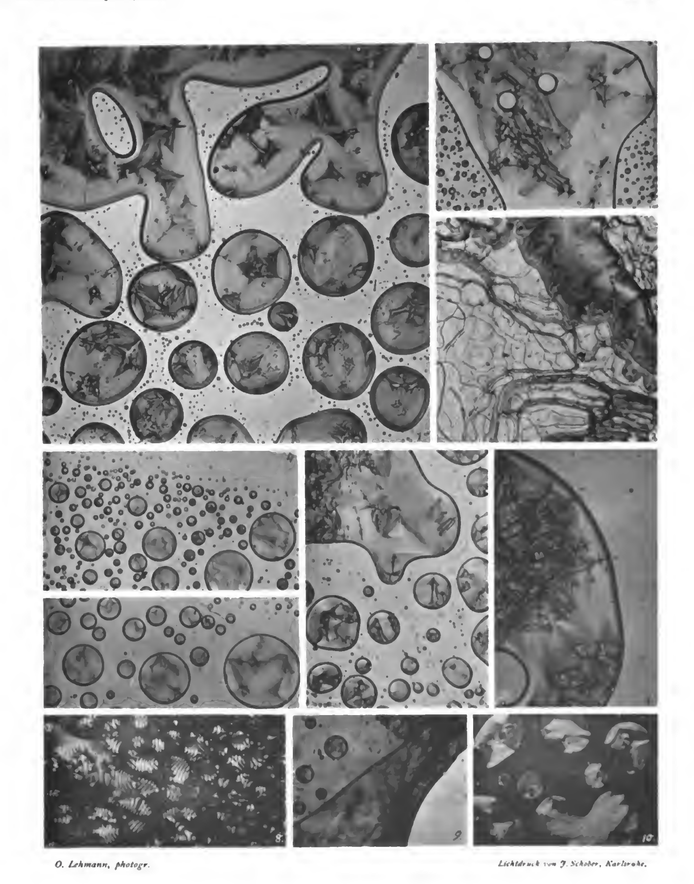
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



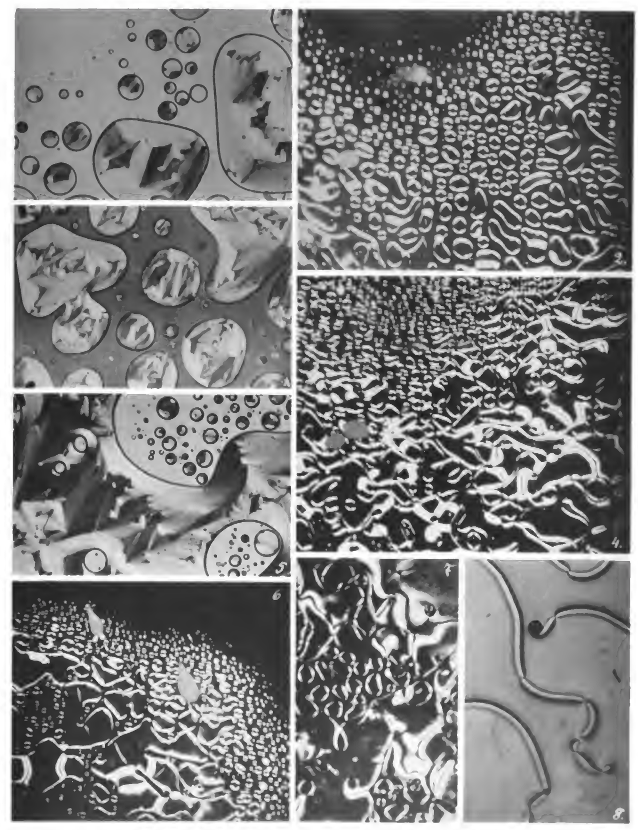
O. Lehmann, photogr.
Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



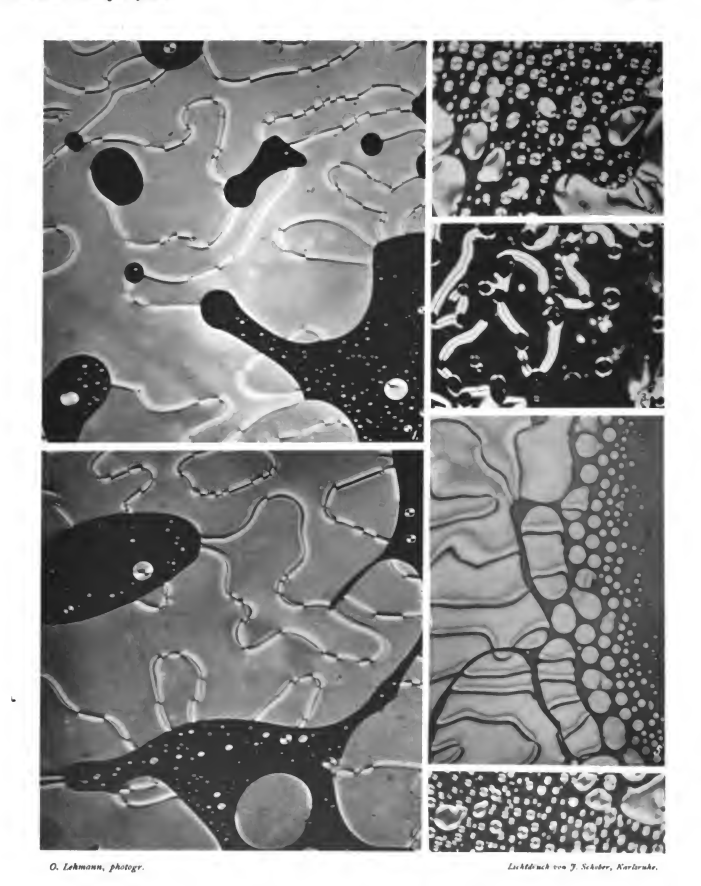
O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



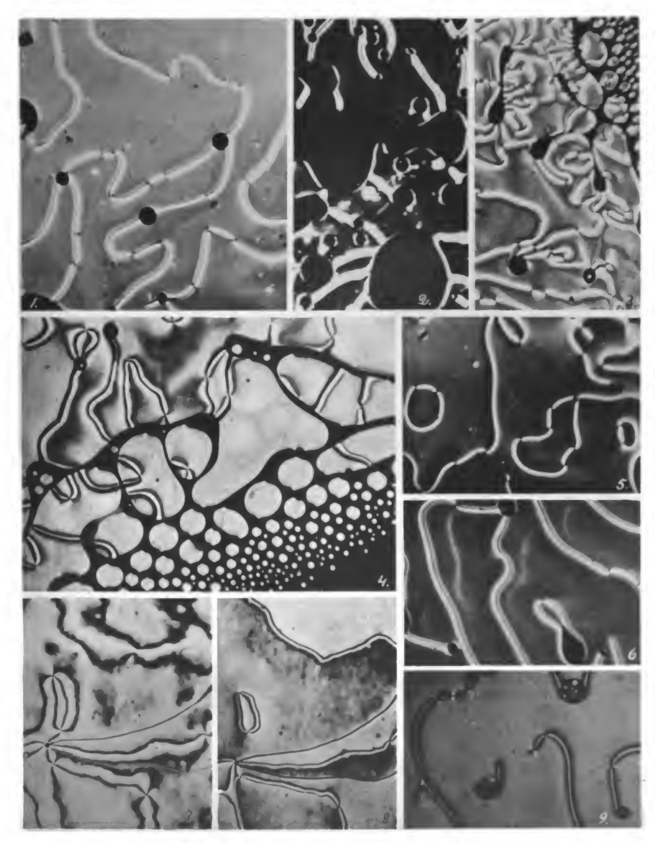
O. Lehmann, photogr. *Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

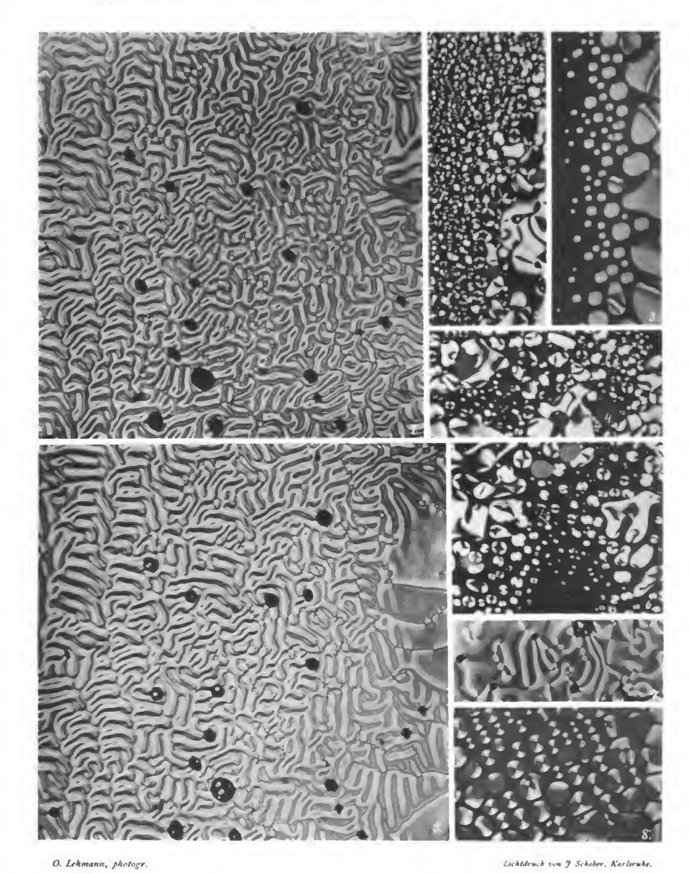
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr.

Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



O. Lehmann, photogr. Lichtdruck von J. Schober, Karlsruhe

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

